

# Estudio de herrumbres aceleradas en escultura contemporánea de acero patinable

Ana Crespo Ibáñez

Tesis depositada en cumplimiento parcial de los requisitos para el  
grado de Doctor en

Ciencia e Ingeniería de Materiales

Universidad Carlos III de Madrid

Directores:

Emilio Cano Díaz

Iván Díaz Ocaña

Tutora:

Asunción Bautista Arijá

[2020]



Esta tesis se distribuye bajo licencia “Creative Commons **Reconocimiento – No Comercial – Sin  
Obra Derivada**”.







*A mis padres*



## AGRADECIMIENTOS

No se me ocurre mejor manera de cerrar esta etapa que acordándome de todas las personas que han contribuido en la realización de este proyecto con gran cantidad de ideas, correcciones, apoyo y cariño. Me gustaría empezar dando las gracias a mis directores, Emilio Cano e Iván Díaz, por la oportunidad de realizar la tesis y el esfuerzo que supone dirigirla, y por todo lo aprendido durante este tiempo. Y por supuesto a Asun, a mi tutora durante tantos años, por su tiempo y su dedicación. Para continuar, quiero agradecer a mis compañeros de departamento. A Iván, no hay palabras suficientes, gracias por tu apoyo, tu esfuerzo y tu generosidad, gracias por todo lo que me has enseñado estos años y por lo que seguro que seguiré aprendiendo de ti. A Conchi, por recibirme cada mañana con una sonrisa que hace que salga el sol, y por hacer de nuestro despacho un lugar tan cálido en el que da gusto estar. A Irene, por tu sabiduría, tu sentido del humor y por animarme siempre a continuar y a dar lo mejor de mí. A Belén, por compartir tantas cosas y por hacerme reír incluso cuando no me quedaban fuerzas. A Cris, por ser mi espejo, y enseñarme que todo puede ser diferente. A Santi, Violeta y Canca, por hacer de la electroquímica algo tan divertido y maravilloso, y hacer que siempre quiera aprender más. A Ángela, por ser el oráculo de la estadística. A mis compañeros, Jennifer, Fede, María, Dani, Gleydis y Cris, gracias por estar siempre dispuestos a echarme una mano en todo y por los ánimos en las etapas más duras. A Blanca, por su ayuda en las medidas en campo. A Diana, por aquellas divertidas primeras pruebas con la celda. A Manolo y Joaquín, por el legado que han dejado. A Lara, por regalarme espectros de akaganeita por mi cumpleaños. A Sara, por lo divertido que ha sido su trabajo fin de máster. Y a todos los compañeros de metal, por ser un grupo tan estupendo, lleno de profesionales magníficos y, sobre todo, de personas increíbles.

Querría extender mi agradecimiento a todo el personal del CENIM, ha sido una gran experiencia la cantidad de gente estupenda con la que he podido coincidir estos años. A Nuria, a Nacho y a Paco, no solo porque gracias a ellos las muestras estuvieron listas para la estancia en París, sino porque verles es siempre una gran alegría. Gracias a Antonio y a Martin, por hacer que cada visita al SEM sea todavía mejor que la anterior y por las increíbles imágenes que han conseguido. A Marta, por lo bonito que fue encontrarnos en la cafetería después de tanto tiempo. A Irene, Emilia, Ana, Silvia, David, Raquel, por contagiar su alegría solo con verles.

He tenido la gran suerte de poder colaborar con increíbles profesionales a los cuales me gustaría extender mi gratitud. Quiero agradecer muy especialmente a Sagrario, por su generosidad, por ser siempre un ejemplo a seguir y por transmitirme la pasión por el Raman, de la que ya no

podré librarme. A Rosa, por facilitar tanto el trabajo en campo, por su apoyo y amabilidad que tan importantes han sido. A todos los escultores, herreros y restauradores que han aportado su conocimiento y experiencia de forma tan generosa. Me gustaría agradecer a todos ellos su participación por lo mucho que han enriquecido el trabajo, a Ricardo Ugarte, Daniel Perona, Manuel Mateo Cuenca, Salvador Fernández Oliva, Joan Barrantes, Antonio Ferragut, Carlos Ciriza, Carles Valverde, Rafael Canogar, Víctor Delgado, Josep Plandiura, Dolores Sanz, de Petra Restauración, a la Fundación Esfinge y a la Fundación Magisa y a la empresa Intes. Y muy especialmente a Martín Chirino, Carlos Albert y Adriana Veyrat, por abrirme las puertas de sus casas y de sus estudios, por permitirme trastear con sus obras, y por compartir un trabajo tan bonito y personal.

Otra experiencia maravillosa que he podido disfrutar durante la realización de este trabajo ha sido la estancia en París, la cual fue muy importante para mí en muchos aspectos, por eso quería agradecer especialmente a Delphine no solo por haberme acogido, sino por su implicación en el proyecto y por su enorme apoyo antes, durante, y después de la estancia; y muchísimas gracias por hacer del sincrotrón una experiencia tan enriquecedora. A Hélène y a Erika, me alegra enormemente haber sido vuestra compañera de despacho; gracias por hacerme sentir en casa desde el primer momento, por vuestra ayuda, vuestro sentido del humor y por descubrirme otro París al que siempre quiero volver. Charlotte, Silvia, Manon, gracias por ser estupendas compañeras, por vuestra calidez y por ayudarme en todo momento, me alegra mucho la suerte que he tenido al haberos conocido. A todo el grupo LAPA por hacerme sentir una más y por su paciencia con mi escueto francés; a Mickael, por su enorme ayuda y amabilidad con el programa Multicorr; a Enrique, por las pelis y la música; a J.C., por arreglar el mundo en varios idiomas; a Florence, por su amabilidad y su sonrisa; y a Philippe, por acogerme para vivir esta experiencia. Me llevo un estupendo recuerdo de todos vosotros.

En un aspecto más personal, me gustaría agradecer a mis padres, Ana y Eduardo. Por apoyarme siempre en todas las decisiones que he tomado, por muy equivocada que estuviera. Gracias por animarme a embarcarme en esto, por transmitirme las ganas de seguir aprendiendo, el espíritu crítico y la pasión por el trabajo bien hecho; no lo digo a menudo, pero os quiero mucho. Juancar, eres un compañero increíble, gracias por sacarme una sonrisa cada día, por tu amor y cariño que tanto me hacen crecer, y por darme fuerza y valor para seguir haciendo cosas nuevas. A mis hermanos Pablo y Daniel, por estar siempre cerca por muy lejos que estuviesen, y tener siempre un hueco por muchos compromisos que tuvieran. A Marta, por acompañarme en este proceso y ayudarme tanto con las correcciones, y por la sabiduría y cariño que desprende. A mis maravillosas amigas Zaida y Ana, gracias por haber construido la bonita amistad que tenemos.

A Luján y Jaime, por abrirme otros mundos y ampliar mis puntos de vista. A Pablo y Salomé, por saber tanto de todo. A Liz, porque fue luz en mitad de las tinieblas. A Sophie y Lore, por enseñarme que no necesitamos tener nada en común para tenerlo todo, y por el vino caliente y la sopa de cebolla. A Genoveva, Ana y Tristana, por descubrirme que la familia aparece cuando menos te lo esperas, y qué estupenda familia. A la chupipandi, Acacio, Marta, Ani y Elena, porque la química y los bares no serían lo mismo sin vosotros; y a Bea, la mejor delegada que Francia puede tener. A Alicia y a Alba por estar siempre, de una manera u otra, por mucho tiempo que pase. A Marta y Mariana, por su inestimable ayuda durante estos últimos meses. No hay palabras suficientes para expresaros mi agradecimiento, esto no es más que una pequeña parte.

Por último, ¡gracias a todos los amigos que de manera altruista adoptaron una probeta!



## CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS

El trabajo de esta tesis se ha realizado en el Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC). Los análisis por espectroscopía Raman se han realizado en el Departamento de Espectroscopía Nuclear, Vibracional y Medios Desordenados del Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC). Los análisis de la sección transversal se han realizado en una estancia internacional en el Laboratoire archéomatériaux et prévision de l'altération (LAPA) de Le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA-Saclay) en Francia.

El contenido de las siguientes publicaciones ha sido incluido en la Introducción (apartado 2 Acero patinable en arte contemporáneo), en los Resultados, sección Resultados 0 meses (apartado 6 Análisis en la sección transversal), sección Resultados 12 meses (apartado 3 Análisis en la sección transversal) y sección Largos tiempos de exposición (apartado 1 Once Módulo, apartado 3 Templo). El papel de la doctoranda en todos los trabajos incluye la realización experimental, interpretación de resultados y redacción de manuscritos. El material de estas fuentes incluidas en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

### Artículos en revistas indexadas

A. Crespo, I. Díaz, D. Neff, I. Llorente, S. Martínez-Ramírez, y E. Cano, "Effect of sulfuric acid patination treatment on atmospheric corrosion of weathering steel". *Metals*, 10 (2020) 591. <https://doi.org/10.3390/met10050591>

A. Crespo, B. Ramírez Barat, I. Díaz, y E. Cano. "Electrochemical evaluation of the patina of the weathering steel sculpture Once Módulo". *Ge-Conservacion*, 17 (2020) 153-159. <https://doi.org/10.37558/gec.v17i1.761>

### Actas de congresos con revisión por pares

A. Crespo, B. Ramírez y E. Cano. "Assessment of the protective properties of patinas of contemporary sculpture made out of weathering steel" (Comunicación oral), en ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints, Copenhagen, 4–8 September 2017, ed. J. Bridgland, art. 0802. Paris: International Council of Museums.

A. Crespo, B. Ramírez, I. Díaz y E. Cano. "Efecto del patinado artificial en la conservación de escultura contemporánea de acero Cor-Ten: estudio de la obra 'Templo' de Adriana Veyrat" (Comunicación oral), en Conservación de Arte Contemporáneo 18ª Jornada.

Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía (2017) Madrid pp. 193-202. ISBN: 978-84-8026-562-1.

### **Comunicaciones en congresos**

A. Crespo, D. Neff, I. Díaz y E. Cano. "Influence of the artificial patination on the atmospheric corrosion of Weathering Steel" en *EUROCORR 2019 The European Corrosion Congress*. Sevilla, España, 9-13 septiembre 2019. (Comunicación oral).

A. Crespo. "Estudio de una escultura en acero patinable expuesta a la atmósfera en el Museo de Escultura de Leganés" en *Primera reunión plenaria de la red interdisciplinaria sobre medio ambiente y conservación del patrimonio mexicano*. Campeche, México, 13-17 mayo 2019. (Comunicación oral).

A. Crespo, B. Ramírez y E. Cano. "Artificial patinas in weathering steel sculpture" en *YOCOCU 2016 5<sup>th</sup> International Conference Youth in Conservation in Cultural Heritage*. Madrid, España, 21-23 septiembre 2016. (Comunicación oral).

El contenido de las siguientes publicaciones ha sido incluido en la Introducción (apartado 2 Acero patinable en arte contemporáneo) y en los Resultados, sección Largos tiempos de exposición (apartado 4 Zenon). El papel de la doctoranda en los siguientes trabajos incluye realización experimental y corrección del manuscrito. El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

### **Actas de congresos con revisión por pares**

C. Chemello, E. Cano, A. Crespo, P. Mardikian, y C. Patterson, "Conservation and Investigation of Cometh the Sun: A Monumental Weathering Steel Sculpture," en *Metal 2019 Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group*. C. Chemello, L. Brambilia, E. Josehp (Eds.) International Council of Museums – Committee for Conservation (ICOM-CC) and Haute Ecole Arc Conservation-restauration (HE-Arc CR) (2019). 0802.1 - 0803.8. ISBN 978-92-9012-458-0

B. Ramírez, A. Crespo y E. Cano. "In situ evaluation of outdoor sculpture with a gel polymer electrolyte gel" en *Conserving Cultural Heritage: Proceedings of the 3rd International Congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage (TechnoHeritage 2017)*. M.J. Mosquera, M.L. Almoraima (Eds). CRC Press (2018) ISBN 978-11-380-67448.



Se han realizado la siguiente actividad complementaria durante el periodo de formación, la cual se incluyen de manera parcial en los Resultados, sección Largos tiempos de exposición (apartado 2 Espacios para el deseo). El papel de la doctoranda incluye formación, supervisión del trabajo experimental, interpretación de resultados y corrección y revisión del manuscrito El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

Cotutorización del trabajo fin de master: Sara de Miguel “Estudio de recubrimientos protectores para escultura contemporánea de acero Cor-ten”. Máster en Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico, Universidad Pablo de Olavide de Sevilla, 2019.



## OTROS MÉRITOS DE INVESTIGACIÓN

### Comunicaciones en congresos

A. Crespo, B. Ramírez-Barat, I. Díaz, J. Alcántara, D. de la Fuente y E. Cano. "Conservation of metals in scientific and technological heritage" en *The European Corrosion Congress*. Sevilla, España, 2019. (Póster).

E. Cano, B. Ramírez, A. Crespo, D.M. Bastidas, T. Palomar, S. Díaz, E. García, E. Martín y G. Pérez de Rada. "Conservación-restauración del patrimonio cultural metálico por técnicas electroquímicas: investigación y aplicación (CREMEL II)" en La Ciencia y el Arte VI. Ciencias y tecnologías aplicadas a la conservación del patrimonio. Madrid, España, 2017. (Comunicación oral).

### Docencia

Docencia de prácticas de la asignatura "Fundamentals of chemistry in engineering" de la Universidad Carlos III de Madrid, 19 horas, 2018.

Participación como monitora en el programa formativo "4º ESO + empresa" con las prácticas "Corrosión en patrimonio cultural" en el CENIM-CSIC, 16 horas, 2018.

Docencia de prácticas con equipos portátiles *in situ* en el curso/taller "Metodologías avanzadas no destructivas: análisis de patrimonio" de la Universidad Internacional Menéndez Pelayo, 4 horas, 2017.

### Proyectos competitivos obtenidos como investigadora principal

*Characterization of low crystallinity iron oxides and oxihydroxides in artificial patinas weathering steel sculpture: the case of ferrihydrite and the presence of chromium* (21/11/2019 – 25/11/2019) TNA Program CALIPSOplus, Proposal 20190207.

### Participación en proyectos

*Tecnologías en Ciencias del Patrimonio (TopHeritage)* (01/01/2019-31/12/2022) Comunidad de Madrid. Programas de actividades de I+D entre grupos de investigación de la Comunidad de Madrid en tecnologías y en biomedicina 2018, S2018/NMT4372. IP: R. Fort (coord.), E. Cano (IP CENIM). 916 350 € (total), 52 118 € (CENIM).

*Red de estudios interdisciplinarios sobre medio ambiente y conservación del patrimonio mexicano. Escenarios de riesgo para el patrimonio en México: causas ambientales involucradas en su deterioro y estrategias de conservación (PROFIDES)* (01/01/2018 –

31/01/2022). Programa de Fortalecimiento de la Investigación para el Desarrollo de la Educación y la Sociedad. Convocatoria 2017. Secretaría de Educación Pública, Gobierno de México. IP: J. Reyes Trujeque (Coord.) E. Cano (IP CSIC) 4.495.500 Pesos Mexicanos (Total).

*La Conservación de los Metales en el Patrimonio Científico-Técnico (COMPACT)* (01/01/2018 – 31/12/2020). MINECO-AEI. Programa Estatal de I+D+i Orientada a los Retos de la Sociedad 2017. HAR2017-89911-R. IP: E. Cano y D. de la Fuente. 52.030€

*Integrated Platform for the European Research Infrastructure ON Cultural Heritage (IPERION-CH)* (01/01/2015 – 31/12/2019). Comisión Europea. H2020-INFRAIA-2014-2015 Grant agreement nº 654028. IP: L. Pezzati (coord.) E. Cano (CSIC). 7.994.988€ (Total) 199.988€ (CSIC).

*Tecnologías y conservación de geomateriales del patrimonio (GEOMATERIALES 2)* (1/10/2014 – 30/09/2018). Comunidad de Madrid. Convocatoria de ayudas para la realización de Programas de Actividades de I + D entre grupos de investigación de la Comunidad de Madrid en Tecnologías 2013. Ref. S2013/MIT-2914. IP: R. Fort (coord.) E. Cano (CENIM). 869.604€ (Total) 31.270€ (CENIM).

*Conservación-restauración del patrimonio cultural metálico por técnicas electroquímicas: investigación y aplicación (CREMEL II)* (01/01/2015 – 30/06/2018). MINECO. Programa Estatal de I+D+i Orientada a los Retos de la Sociedad 2014. HAR2014-54893-R. IP: E. Cano. 36.800€

*Conservación-restauración del Patrimonio Cultural metálico por técnicas electroquímicas: desarrollo de una metodología específica adaptada al diagnóstico y tratamiento (CREMEL)* (01/01/2012 – 30/09/2015). MICINN- Proyectos Investigación Fundamental no Orientada-Convocatoria 2011. HAR2011-22402 IP: E. Cano. 37000€

#### **Asistencia a cursos de formación especializada**

Divulgación y cultura científica, (25 horas). Curso organizado por el Plan de Formación del Consejo Superior de Investigaciones científicas (CSIC), 2018.

Workshop en emprendimiento para investigadores en formación, (32 horas). Curso organizado por la Universidad Internacional Menéndez Pelayo, 2018.

Cómo planificar, estructurar, diseñar y exponer presentaciones y conferencias científicas, (25 horas). Curso organizado por el Plan de Formación del Consejo Superior de Investigaciones científicas (CSIC), 2017.

Herramientas para mejorar la pronunciación en las comunicaciones científicas en inglés, (20 horas). Curso organizado por el Plan de Formación del Consejo Superior de Investigaciones científicas, 2017.

Inglés específico: presentaciones en inglés, (30 horas). Curso organizado por el Plan de Formación del Consejo Superior de Investigaciones científicas, 2016.

Non-destructive and portable techniques applied to Cultural Heritage Diagnosis and Conservation, (6 horas). Curso organizado por el Instituto de Geociencias IGEO (CSIC, UCM) y Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, 2016.

Técnicas de Rayos X: análisis elementales y de estructura cristalina, (6 horas). Curso organizado por la empresa Paralab, 2016.

Scopus: nivel básico, (2 horas). Curso organizado por la Universidad Internacional Menéndez Pelayo, 2016.

1ª Jornada de análisis de elementos, (6 horas). Curso organizado por el Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTAN) en colaboración con la empresa INYCOM, 2016.

Heritage Science in Practice, (25 horas). Curso organizado por IPERION-CH Training Camp, 2016.

Advanced characterization techniques, diagnostic tools and evaluation methods in heritage science, (25 horas). Curso organizado por IPERION-CH doctoral summer school, 2016.



*El experimento es el único juez de la verdad científica.*

(Rychard Feynman)





# Índice

Resumen.....	i
Abstract .....	iii
Introducción .....	1
1. Acero patinable como material estructural .....	3
2. Acero patinable en arte contemporáneo.....	5
2.1. Conservación de metales en arte contemporáneo.....	8
2.2. Intervenciones en escultura de acero patinable .....	10
2.3. Estudio de acero patinable en arte contemporáneo .....	15
2.4. Uso de recubrimientos en acero patinable .....	16
3. Mecanismo de corrosión atmosférica del acero patinable.....	17
3.1. Efecto de los elementos aleantes .....	22
3.2. Herrumbre protectora.....	23
4. Naturaleza de la herrumbre .....	25
4.1. Propiedades eléctricas de las fases de hierro .....	30
4.2. Propiedades electroquímicas de las fases de hierro.....	31
4.3. Propiedades termodinámicas de las fases de hierro .....	31
4.4. Solubilidad de las fases de hierro.....	33
5. Transformaciones de la herrumbre.....	35
5.1. Transformaciones rédox.....	38
5.2. Transformaciones en disolución .....	40
6. Criterios de evaluación de la herrumbre.....	42
6.1. Índice de protección.....	42
6.2. Métodos electroquímicos .....	44
6.3. Tasa de corrosión .....	47
Objetivos .....	49
Procedimiento experimental .....	53
1. Material utilizado .....	57
2. Entrevistas con artistas y selección de tratamiento de patinado .....	57
3. Corte, limpieza y preparación de muestras .....	59
4. Aplicación de tratamientos de patinado artificial .....	60
5. Exposición atmosférica.....	60
5.1. Descripción de la atmósfera.....	61
6. Técnicas de análisis utilizadas en la caracterización .....	63
6.1. Espectroscopía Raman .....	63
6.2. Difracción de rayos X.....	67

6.3.	Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	69
6.4.	Análisis de color.....	76
6.5.	Análisis de espesor .....	78
6.6.	Pérdida de masa .....	78
6.7.	Microscopia electrónica de barrido .....	79
7.	Sección transversal.....	79
7.1.	Preparación de muestras en el CENIM.....	79
7.2.	Análisis de muestras en el CEA-Saclay .....	80
	Resultados .....	87
	Resultados tras el tratamiento inicial (0 meses).....	89
1.	Descripción de las pátinas.....	89
1.1.	Análisis de color.....	90
2.	Corrosión inicial.....	93
3.	Espectroscopía Raman .....	94
4.	Difracción de rayos X.....	96
5.	Microscopia electrónica de barrido .....	97
6.	Análisis de la sección transversal .....	100
6.1.	Microscopía óptica .....	100
6.2.	Espectroscopía Raman .....	102
6.3.	Mapeo por espectroscopía Raman de la sección transversal .....	103
7.	Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	118
7.1.	Acero sin tratamiento de patinado .....	121
7.2.	Aceros con tratamiento de patinado .....	127
7.3.	Comparación de resultados de los distintos tratamientos .....	134
	Resultados tras 12 meses de exposición atmosférica.....	139
1.	Descripción de las pátinas.....	139
1.1.	Análisis de color.....	140
2.	Tasa de corrosión .....	142
3.	Espectroscopía Raman .....	143
4.	Difracción de rayos X.....	144
5.	Microscopia electrónica de barrido .....	145
6.	Sección transversal.....	147
6.1.	Microscopía óptica .....	147
6.2.	Espectroscopía Raman .....	150
6.3.	Mapeo por espectroscopía Raman y EDS de la sección transversal .....	151
7.	Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	184
7.1.	Comparación de resultados .....	188
	Resultados tras 24 meses de exposición atmosférica.....	193

1. Descripción de las herrumbres.....	193
1.1. Análisis de color.....	194
1.2. Análisis de espesor .....	197
2. Tasa de corrosión .....	197
3. Espectroscopía Raman .....	198
4. Difracción de rayos X.....	199
Largos tiempos de exposición: medidas <i>in situ</i> .....	201
1. Once Módulo.....	201
2. Espacios para el deseo .....	205
3. Templo.....	209
4. Zenon.....	212
5. Puerta a la tolerancia .....	216
Discusión .....	219
1. Consideraciones previas.....	221
1.1. Consideraciones de las técnicas de análisis .....	222
2. Comparación de las herrumbres a distintos tiempos de exposición .....	227
2.1. Comparación de las herrumbres tras el tratamiento inicial (0 meses).....	227
2.2. Comparación de las herrumbres tras 12 meses de exposición atmosférica.....	230
2.3. Comparación de las herrumbres tras 24 meses de exposición atmosférica.....	233
3. Características estéticas de la herrumbre.....	235
4. Tasa de corrosión .....	239
4.1. Evolución de espesores de la herrumbre.....	242
5. Naturaleza de las fases de la herrumbre.....	244
5.1. Índice de protección de la herrumbre.....	245
6. Distribución de fases en la herrumbre .....	248
6.1. Análisis de componentes principales .....	251
6.2. Distribución de elementos en la herrumbre .....	254
7. Consideraciones del mecanismo de corrosión.....	257
8. Propiedades electroquímicas.....	260
8.1. Comparación de los resultados de impedancia obtenidos en las pátinas aceleradas	266
8.2. Resultados de EIS obtenidos en laboratorio vs. <i>in situ</i> .....	271
8.3. Ajustes alternativos, modelos de transmisión lineal .....	273
Conclusiones .....	279
Líneas de trabajo futuras .....	283
Referencias bibliográficas .....	285



# Resumen

Los aceros patinable han sido ampliamente utilizados en ingeniería civil y arquitectura desde su comercialización en los años 30. En los años 60, los escultores y herreros comenzaron a utilizar este material para la creación de obra escultórica. Este uso tan particular del acero patinable conlleva unos criterios estéticos y creativos que no suelen ser tenidos en cuenta en otras aplicaciones del material.

La salvaguarda de estas obras es fundamental, no solo por una cuestión económica, sino por el valor simbólico que representan, el cual es incalculable. Las obras escultóricas suelen tener una presencia importante en las comunidades donde se ubican, tanto por cuestiones estéticas como históricas. Por lo que resulta necesario preservar su significado para las generaciones futuras.

La visión creativa de los artistas tiene impacto en la conservación de la obra concebida, ya que el diseño y la ubicación pueden entrañar un riesgo en las esculturas y sufrir procesos de corrosión catastróficos. Uno de los aspectos creativos de la obra es la pátina, es decir, los productos de corrosión con finalidades estéticas. En muchos casos, los escultores y herreros aplican tratamientos de patinado para acelerar el proceso de corrosión y obtener los vivos colores de la herrumbre en poco tiempo. Sin embargo, no hay estudios científicos que aborden la implicación que estos tratamientos pudieran ejercer sobre la conservación del acero patinable.

La presente tesis doctoral realiza el único estudio, hasta el momento, de la influencia de los tratamientos de patinado en la conservación de escultura contemporánea de acero patinable. Para ello, se han documentado los métodos de trabajo de los escultores y herreros visitando sus talleres y mediante la realización de entrevistas, con el objetivo de preparar muestras que simulen, de la mejor manera posible, las condiciones reales de las obras. La unificación de esta información ha resultado en la selección de seis tratamientos acelerados de patinado, a los que se han sumado otros dos tratamientos utilizados en otras aplicaciones.

Estos tratamientos se han aplicado sobre el acero patinable en las mismas condiciones que los artistas, generando una pátina de manera acelerada. Las muestras herrumbradas se han expuesto durante 24 meses a la atmósfera urbana de Madrid para conocer su evolución con el tiempo. Como blanco, se han expuesto probetas de acero patinable sin tratamiento acelerado, de este modo se genera una herrumbre natural debido a la corrosión atmosférica que servirá de referencia para la comparación con las pátinas tras los mismos tiempos de exposición.

Se han recogido probetas cada cierto tiempo y se ha realizado una caracterización completa de las pátinas. Puesto que el uso de acero patinable en escultura tiene una importante connotación estética, se ha tenido en cuenta la evolución del color con el tiempo. Además, se ha tenido especial consideración en conocer las fases presentes en las pátinas con el paso del tiempo, con el fin de establecer comparaciones con la herrumbre natural y observar qué efecto pudiera tener en el proceso de corrosión. Otro de los aspectos a los que se ha prestado especial atención son en las características electroquímicas de las pátinas. Para ello, se ha utilizado un dispositivo de medida portátil basado en un electrolito gelificado con agar. Gracias a la portabilidad del dispositivo de medida, se han podido realizar análisis en obra real y establecer comparaciones con la evolución de las pátinas aceleradas de este estudio.

La hipótesis de partida, y la motivación para la realización de este estudio, es que la aplicación de los tratamientos de patinado generaba pátinas con menor habilidad protectora que la herrumbre natural. Sin embargo, tras 24 meses de exposición en la atmósfera urbana de Madrid, se ha comprobado que las pátinas aceleradas no solo no ponen en riesgo la conservación de la obra, sino que, en algunos casos, la aplicación de estos tratamientos disminuye la tasa de corrosión. Más allá del alcance de esta tesis doctoral, este estudio está diseñado a largo plazo para continuar la evaluación de las pátinas y establecer nuevas conclusiones.

# Abstract

Weathering Steels have been widely used in civil engineering and architecture since its commercialization in the 30s. In the 60s, sculptors and blacksmiths started to use this material for the creation of sculpture artwork. This particular use of weathering steel involves aesthetic and creative criterion which are not usually taken into account in other applications of the material.

The safeguard of this artworks is fundamental, not only for an economic reason, but also for the symbolic value they signify, which is incalculable. Sculpture artwork usually has an important presence in the communities where they are located, for aesthetical reasons as well as for historical reasons. That is why it is necessary to preserve its significance for future generations.

The creative vision of the artists has an impact on the conservation of the conceived work because design and location may involve a risk to the sculptures to suffer catastrophic corrosion processes. One of the creative aspects of the artwork is the patina, that is, corrosion products with aesthetic purpose. In many cases, sculptors and blacksmiths apply patination treatments in order to accelerate the corrosion process and get the bright colors of the rust in a short time. However, there are not scientific studies which address the implication that these treatments may have on the weathering steel conservation.

The present doctoral thesis conducts the only study, until now, of the influence of the patination treatments in the conservation of contemporary sculpture made in weathering steel. With this purpose, the work methods of sculptors and blacksmiths have been documented visiting their studios and interviewing them, with the objective of preparing samples that simulate, in the best possible way, the real conditions of the artworks. The unification of this information has resulted in the selection of six treatments of accelerated patination, plus two other treatments used in other applications.

These treatments have been applied on the weathering steel following common practice of artists, generating a patina in an accelerated way. The rusty samples have been exposed for 24 months to the urban atmosphere of Madrid to ascertain their evolution over time. As a reference, blank samples with no accelerated treatment have been exposed; in this way, a natural rust is developed due to atmospheric corrosion, which will be used as a reference for comparison with the patinas after the same exposition time.

At each specific time samples have been collected and a fully characterization of the patinas has been made. As the use of weathering steel in sculpture has an important aesthetical

connotation, the evolution of color over time has been taken into account. Besides, the distinction of the phases present in the rust as time goes by has been taken with special consideration, with the aim of establishing comparisons with the natural rust and observe what effect they could have on the corrosion process. With this purpose, a portable analysis device based on an electrolyte gellyfied with agar has been used. Thanks to the portability of the measurement device, it has been possible to carry out analysis on real artwork and establish comparisons with the evolution of the accelerated patinas of this study.

The hypothesis, and the motivation of the realization of this study, is that the application of patination treatments generates patinas with less protective ability than the natural rust. However, after 24 months of atmospheric exposure to the urban atmosphere of Madrid, it has been proved that accelerated patinas not only are not a risk for the conservation of art work, but also, in some cases, the application of these treatments decrease the corrosion rate. Furthermore, this study is designed for a long term to continue the evaluation of the patinas and establish new conclusions.



# Introducción



## 1. Acero patinable como material estructural

Los aceros patinables son aceros de baja aleación que, a diferencia del acero al carbono, cuando son expuestos a atmósferas de moderada agresividad, desarrollan una herrumbre o pátina adherente que retrasa el avance de la corrosión atmosférica [1]. De forma que, en tales atmósferas, su uso es factible sin la necesidad de aplicar recubrimientos protectores de pintura [2].

El carácter protector de la herrumbre se debe, por un lado, a su mayor densidad, compacidad y adherencia [1, 3] con respecto a la formada sobre el acero al carbono. De este modo ejerce un efecto barrera que dificulta el acceso del electrolito (agua de lluvia o humedad atmosférica) a la superficie del metal y, por tanto, dificulta la conducción iónica necesaria en toda pila electroquímica. Por otro lado, es necesario que los oxihidróxidos de hierro que constituyen la herrumbre sean estables o poco reactivos para que el proceso corrosivo se estabilice a bajas tasas de corrosión [4]. En resumen, la herrumbre posee propiedades autosellantes [5], que junto a una apariencia estética atractiva, han permitido a los aceros patinables ser utilizados en ingeniería civil, en arquitectura y en obras de arte escultóricas [6].

Se trata de aceros con un contenido en carbono inferior al 0.2 % en peso cuyo contenido total de elementos aleantes no suele exceder el 3-5 % en peso [7]. En la literatura científica anglosajona se les suele englobar dentro del grupo de los High Strength Low Alloy (HSLA) steels, adquiriendo posteriormente la nomenclatura más específica de *weathering steels*. Surgieron como evolución de los denominados aceros al cobre desarrollados a principios del siglo XX en los que se observó que un contenido máximo de cobre en torno al 0.20 % mejoraba notablemente la resistencia a la corrosión respecto al acero al carbono [8]. Posteriormente, la adición de otros elementos aleantes tales como Cr, Ni, P o Mn dio lugar a los aceros patinables clásicos o convencionales. La idea era superar las limitaciones mecánicas del acero al cobre, así como aumentar su aplicabilidad en atmósferas de mayor corrosividad como, por ejemplo, atmósferas marinas [9].

En 1933 la empresa USS Steel comercializó, por primera vez, acero patinable bajo el nombre USS Cor-ten Steel, haciendo referencia a sus propiedades frente a la corrosión y a sus propiedades mecánicas; de hecho, actualmente, dentro del campo del patrimonio cultural, se denomina comúnmente al acero patinable por su nombre comercial Cor-ten. Inicialmente se lanzaron al mercado dos tipos de acero patinable, el Cor-ten A y el Cor-ten B, diferenciándose principalmente en que el acero Cor-ten A poseía un mayor contenido en fósforo, así como la

posibilidad, o no, de adicionar Ni como elemento aleante [10]. Desde entonces el contenido de los aleantes en los aceros patinables convencionales ha variado considerablemente en el tiempo e, incluso, se han diseñado nuevas composiciones de acero patinable basadas en fundamentos más científicos con el objetivo de tratar de superar las limitaciones de los aceros patinables convencionales, fundamentalmente, en atmósferas marinas. Para ello, fueron muy importantes los ensayos iniciales de exposición atmosférica de larga duración y, finalmente, los ensayos de laboratorio de envejecimiento acelerado.

La ASTM (American Society for Testing and Materials) comenzó a normalizar el contenido de elementos aleantes en 1941, mediante la publicación de la norma ASTM A242. Posteriormente, en 1968, una de las composiciones de acero patinable existente en la norma ASTM A242 dio lugar a la publicación de una norma independiente, la norma ASTM A588.

Las composiciones normalizadas de acero patinable se han ido ajustando con el paso del tiempo, siendo la propuesta en la norma ASTM A709-HPS (*High Performance Steel*), la última de la que se tiene constancia. Data de 1996 y está pensada para elementos estructurales que forman parte de puentes. El objetivo era aumentar la soldabilidad y la tenacidad a la fractura, manteniendo la resistencia a la corrosión atmosférica.

Tabla 1. Composición (% en peso) de los distintos elementos aleantes existentes en la norma ASTM A709-HPS

Elemento	50W/70W	100W
C	≤0.11	≤0.8
Si	0.30-0.50	0.15-0.35
Mn	1.10-1.35	0.95-1.50
P	≤0.02	≤0.15
S	≤0.006	≤0.006
Cr	0.45-0.70	0.40-0.65
Cu	0.25-0.40	0.90-1.20
Ni	0.25-0.40	0.65-0.90
V	0.04-0.08	0.04-0.08
Mo	0.02-0.08	0.40-0.65

La Tabla 1 muestra la composición de los distintos grados de acero patinable normalizados en la norma ASTM A709-HPS. Básicamente, disminuyeron el contenido de los elementos aleantes que dificultan la soldabilidad (C, S y P) y aumentaron el contenido de Mn para incrementar la tenacidad. La parte numérica de los grados 50W/70W y 100W hace referencia al límite elástico del acero en unidades ksi, mientras que la letra W procede del término inglés *weathering*, es decir, resistencia a la corrosión atmosférica.

## 2. Acero patinable en arte contemporáneo

El uso de acero patinable en escultura contemporánea a nivel mundial se remonta a finales de los años 60, cuando muchos artistas comenzaron a concienciarse sobre la preservación de su obra, y comenzaron a explorar nuevos materiales con el objetivo de emplazar esculturas al aire libre con la expectativa de que durasen más que las esculturas de bronce [11]. El acero patinable se introdujo en España para este uso un poco más tarde. Muchos artistas con amplia experiencia en escultura metálica, especialmente hierro forjado, comenzaron a investigar sobre nuevos materiales con los que crear su obra y de este modo llegaron al acero patinable. Hay una gran representación de artistas españoles que han usado este material como, por ejemplo, el grupo vanguardista El Paso, con integrantes tan destacados como Martín Chirino y Rafael Canogar. La influencia inicial de la Escuela Vasca de Escultura en el trabajo de hierro forjado y, posteriormente, de acero patinable, es notoria, con reconocidos escultores como Jorge Oteiza, Eduardo Chillida, Ricardo Ugarte y Susana Solano. Desde entonces, nuevas generaciones de escultores, entre los que destacan Carlos Albert y Adriana Veyrat, han ido investigando y desarrollando el uso de acero patinable y desarrollando sus propios métodos de creación. Sin embargo, pese a que el acero patinable es uno de los materiales más populares en escultura exterior [12], apenas existe bibliografía de trabajos científicos rigurosos sobre el comportamiento de este material en patrimonio cultural, ya que su estudio se ha centrado más en su aplicación como material estructural.

El proceso de manufactura de las esculturas de acero patinable suele basarse en el uso de placas soldadas o dobladas. Esto supone que la obra está formada principalmente de bloques planos o ligeramente curvos con distinta orientación. La apariencia final estará condicionada en cierta medida por estas distintas orientaciones que, además, pueden repercutir en la preservación de la obra, ya que generan una influencia diferencial del entorno atmosférico sobre la misma. En ocasiones se crean adicionalmente heterogeneidades en la apariencia superficial producidas por un distinto grado de cristalización de los compuestos de hierro [13].

Hay varios aspectos fundamentales desde el punto de vista de la conservación que establecen diferencias en cuanto al uso de acero patinable en arte respecto a su uso en ingeniería civil. A pesar de que el material de uso es el mismo, independientemente de la aplicación, y por lo tanto las condiciones de formación de una herrumbre protectora con el paso del tiempo son idénticas, en arte el principal criterio son las propiedades estéticas del mismo, mientras que la motivación principal en el uso de este material en arquitectura e ingeniería civil son las propiedades mecánicas y de durabilidad.

Estos criterios se traducen en condiciones específicas del acero patinable en arte contemporáneo que se han de tener en cuenta. Entre ellas cabe destacar las siguientes:

- Condiciones de exposición atmosférica
- Geometría y diseño de la obra
- Patinado artificial

**Condiciones de exposición atmosférica:** las condiciones idóneas para exponer acero patinable a la atmósfera están bien descritas en manuscritos científicos [14]: existencia de ciclos alternos de humectación y secado, ambientes poco contaminados por  $\text{SO}_2$  y ausencia casi total de cloruros. Sin embargo, existen obras de arte realizadas en acero patinable expuestas en lugares poco recomendables para su conservación como, por ejemplo, en zonas costeras (como *El Peine del Viento* de Eduardo Chillida en San Sebastián, *Alfa y Omega* de Rafael Bartolozzi en Tarragona y *Ancla* de Ricardo Ugarte en Pasajes San Pedro, Guipuzkoa). Tal vez, las menores exigencias mecánicas que deben satisfacer las obras de arte, ya que no se emplean como material estructural, explican por qué es más factible encontrar obras de arte situadas en ambientes exteriores inadecuados. Además, en algunos casos, el entorno también forma parte de la obra. Quizás, las diferencias en los requisitos de propiedades mecánicas y durabilidad en escultura conllevan cierto desconocimiento de los requerimientos del uso de acero patinable para los profesionales del arte, lo que se traduce en la instalación de obras en ambientes exteriores inadecuados. Otro ejemplo del problema de la ubicación de las obras de arte es la escultura de Richard Serra *East-West/West-East*, localizada en la zona desértica de la reserva natural de Brouq, Qatar. La obra consta de cuatro placas de acero patinable con una altura comprendida entre 14 y 18 metros, distribuidas a su vez a lo largo de un kilómetro de distancia. La constante erosión por acción de la arena del desierto levantada por el viento ha impedido la formación de la herrumbre en la superficie del metal [15] (Figura 1).



Figura 1. Imagen de la escultura *East-West/West-East*, de Richard Serra. Autor de la fotografía: Nelson Garrido. Fuente: <https://www.archdaily.com/626191/richard-serra-s-east-west-west-east-rises-in-the-qatari-desert>

**Geometría y diseño de la obra:** En ingeniería civil, el diseño de estructuras fabricadas en acero patinable debe evitar zonas en las que los ciclos alternos de humectación y secado estén dificultados y no se formen pátinas protectoras, es decir, zonas de acumulación de agua o bien zonas bajo cubierto protegidas de la acción de la lluvia y el sol [16]. Mientras que, la función de los elementos de construcción en ingeniería civil es puramente mecánica o estructural, en arte, la concepción de la obra por parte del autor es el criterio fundamental para su diseño, no respetando en muchos casos las recomendaciones de geometría y diseño detallados en ingeniería civil.

Un ejemplo de la influencia del diseño de la obra en la conservación de la misma lo encontramos en la obra *Head nº 2* de Naum Gabo, realizada en acero patinable. Esta obra se encontraba originalmente situada en atmósfera exterior, pero la acumulación de agua en oquedades existentes aceleró el proceso de corrosión, con lo que fue necesario trasladarla a un lugar interior y sustituirla por una pieza de acero inoxidable en el exterior [17].

**Patinado artificial:** En este apartado conviene hacer una aclaración previa respecto a la terminología. Dentro del campo de la ciencia de materiales se alude comúnmente al término *herrumbre* para hacer referencia a la capa de productos de corrosión que se forma en la superficie del hierro. Por el contrario, el término *pátina* se usa en los campos de arte y

patrimonio cuando la capa de productos de corrosión se utiliza con fines estéticos, como es el caso del acero patinable y de otros metales como el bronce. También se ha diferenciado entre los conceptos de pátina artificial y pátina natural [18]: la pátina artificial es aquella que ha sido creada de manera intencionada por el artista mediante la aplicación de productos químicos, mientras que la natural es la que se ha ido desarrollando con el paso del tiempo por la acción de los agentes oxidantes del entorno. Por tanto, la pátina natural necesita tiempo para recubrir completamente la superficie metálica y conferir el aspecto oxidado de los colores característicos de la herrumbre. Para acelerar el proceso y obtener colores en menos tiempo, es común que los escultores y herreros apliquen tratamientos de patinado artificial, oxidando el metal mediante la aplicación de disoluciones de ácidos y sales que aceleran la aparición de los colores vivos del óxido [19, 20].

A pesar de ser un procedimiento muy habitual, no hay investigaciones que determinen el efecto que estos tratamientos de patinado artificial pudieran tener en la formación de herrumbre protectora. Por lo tanto, es necesario avanzar en el estudio, caracterización y evaluación de este aspecto para asegurar la correcta preservación del patrimonio construido en este material, y establecer directrices que ayuden a su uso más adecuado por parte de los artistas en el futuro.

## **2.1. Conservación de metales en arte contemporáneo**

En general, la conservación de metales incluye dos vías de actuación: los métodos de intervención, que se basan en incidir directamente sobre el objeto, o las técnicas preventivas, las cuales previenen la corrosión controlando las condiciones ambientales. Puesto que, en nuestro caso de estudio, y en general en escultura de acero patinable, las condiciones de exposición son las propias del ambiente de la atmósfera exterior, las estrategias de conservación preventiva no podrían aplicarse. Dentro de las pautas de los restauradores, uno de los criterios al intervenir una obra es el de mínima intervención, manteniendo la integridad cultural y la información que posee el objeto.

En el ámbito del arte, los aspectos tecnológicos y de desarrollo de nuevos materiales se han ido implementando con mayor lentitud que en la ciencia e ingeniería de materiales, por lo que los conservadores no disponen actualmente de soluciones adecuadas para frenar el deterioro de las obras que hacen uso de metodologías innovadoras [17]. Conocer los mecanismos de deterioro y desarrollar sistemas específicos de protección adecuados a estos nuevos materiales es fundamental para la salvaguarda de estos objetos para el futuro. En cuanto a la naturaleza de la pátina original, esta también puede ser una parte estética importante de la obra, lo que



determinaría si debe ser eliminada o mantenida [21]. Las expectativas tanto de artistas como del público respecto a la apariencia oxidada de las obras han cambiado, mientras que en un principio se consideraba la apariencia de óxido como una estética envejecida y poco cuidada, en arte contemporáneo se utilizan los colores del óxido por su estética atractiva, como es el caso de los aceros patinables [17].

Durante los últimos 40 años la conservación y restauración de metales ha establecido lazos con la ciencia de materiales para entender mejor los procesos de corrosión que se producen en la degradación del patrimonio cultural metálico. Sin embargo, para preservar estas obras de arte se han de tener en cuenta, además, aspectos ajenos a la ciencia de materiales como puede ser la ética, la estética o el contexto cultural [21].

Respecto a la conservación de las obras de acero patinable, en unas cartas publicadas en la plataforma online CoOI ([cool.conservation-us.org](http://cool.conservation-us.org)) con el título *Cor-ten steel sculpture* [22], J. Scott, conservador del New York Conservation Center, expone su preocupación por los tratamientos de patinado artificial aplicados en acero patinable en escultura, especialmente los que implican cloruros, y la influencia que estos puedan tener en la formación de una herrumbre protectora. Además, señala la falta de bibliografía respecto a las intervenciones realizadas en acero patinable. En general son intervenciones llevadas a cabo con resultados dispares en cuanto a calidad, información y experiencia, remarcando la necesidad de una planificación cuidadosa a la hora de intervenir una obra. Sin embargo, en otra de las misivas [23], P. Gallagher, consultor en preservación de metales, indica que, de acuerdo a su experiencia, si la exposición de acero patinable a contaminantes clorurados no es continuada, es decir, es puntual, su uso puede estar justificado para generar una pátina artificial de manera acelerada. Esto indica la falta de consenso entre los conservadores respecto a la aplicación de determinados tratamientos de patinado artificial y sus posibles consecuencias.

Las directrices en relación con el mantenimiento e intervención de la obra tampoco son unánimes. En páginas especializadas [24] se sugieren programas de limpieza de obras de arte que poseen oquedades y resquicios en su diseño. Se centran en quitar tanto hojas de árboles como capas de productos de corrosión poco adherentes mediante el uso de un cepillo seco, o bien lavar con agua a baja presión seguido de un enjuague posterior con una solución jabonosa diluida o con disolventes orgánicos. Las intervenciones en la obra se pueden abordar con distintas aproximaciones; en unos casos se propone limpiar la herrumbre por métodos abrasivos para después, o bien dejar la superficie del metal expuesta para que se vaya oxidando de manera natural con el paso del tiempo, o bien utilizar tratamientos de repatinado artificial; en otros

casos se propone mantener la herrumbre y aplicar métodos reversibles como ceras, pigmentos o lacas para dotar de protección adicional a la pátina existente [11, 17]. Además, se recomienda hacer agujeros y ranuras a las esculturas para asegurar un buen drenaje del agua [11].

## **2.2. Intervenciones en escultura de acero patinable**

Pese a ser un material diseñado por su durabilidad, resistencia a la corrosión atmosférica y, en principio, ausencia de mantenimiento, algunas esculturas de acero patinable creadas en los últimos cuarenta años muestran signos alarmantes de deterioro [17]. La publicación de trabajos de intervención de conservación en obras de acero patinable es escasa. En muchos casos son llevadas a cabo por empresas privadas que no suelen divulgar sus trabajos y, en otros, las intervenciones han sido divulgadas en canales de prensa escrita en las que apenas se incluye contenido científico.

En 2016 la empresa Terra Mare Conservation llevó a cabo una intervención de restauración de la obra *Cometh the Sun*, de Curtis Patterson, localizada en la ciudad de Atlanta. Se trata de una escultura de gran tamaño, realizada en acero patinable, que fue instalada en el parque Gordon White en 1977. El proceso de intervención y el análisis de las muestras de la pátina fueron publicados en el congreso ICOM-CC Metal 2019 [25]. En los resultados se exponía que la causa del deterioro se debió principalmente a un fallo de diseño que propiciaba la acumulación de agua en distintos lugares de la obra. Las partes dañadas tenían una corrosión tan severa que fue necesario retirarlas y sustituirlas por otras nuevas (Figura 2). El proceso fue muy complicado debido a las dimensiones y peso de la obra, así como a la cantidad de elementos que debían ser sustituidos. Finalmente, se aplicó un producto comercial como tratamiento de patinado artificial para homogeneizar el aspecto de las piezas nuevas.



Figura 2. Imagen de la base de la escultura *Cometh the sun*, de Curtis Patterson, con detalle de las zonas corroídas que tuvieron que reemplazarse. Fuente: [25]

El Getty Conservation Institute publica periódicamente un boletín informativo en el que se recogen algunas de estas intervenciones. En el número 22.2 (verano 2007) [26] se exponían las dificultades para restaurar la obra *Broken Obelisk* (1969) de Barret Newman. Esta obra de acero patinable consta de un obelisco invertido que reposa en equilibrio sobre el vértice de una pirámide (Figura 3). Se encuentra ubicada en Houston, sobre el nivel de agua de una piscina situada en los jardines de la capilla diseñada por el artista Mark Rothko.



Figura 3. Imagen de *Broken Obelisk*, de Barret Newman. Autor de la fotografía: Ed Uthman. Fuente: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Barnett Newman Broken Obelisk Rothko Chapel \(HDR\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Barnett_Newman_Broken_Obelisk_Rothko_Chapel_(HDR).jpg)

En 1983-84 se realizó una primera campaña de conservación en la que se introdujo espuma en el interior de la pirámide. Como consecuencia de ello, la base de la pirámide se vió sometida a una condensación permanente de humedad, lo que provocó un deterioro catastrófico por corrosión en esta zona. Una posterior campaña en 2003 añadió refuerzos a la columna, sustituyó la espuma interior por una pintura protectora y reemplazó las partes más dañadas. Sin embargo, el daño era tal que hubo que crear un comité para decidir un plan de intervención sobre la obra. Finalmente, a pesar de no coincidir con la visión del artista ni del público, se decidió poner una copia en el emplazamiento exterior y llevar la original al interior. No obstante, puesto que el emplazamiento sigue siendo el mismo, es probable que en un futuro la copia sufra también un proceso de deterioro.

En otra de las intervenciones sobre escultura de acero patinable, el Ayuntamiento de Villa de Agüimes de Gran Canaria publicó en su página web una escueta noticia en la que se describe el proceso de intervención en la escultura *Reto al Viento*, de Josep Plandiura [27]. Se trata de una escultura de acero patinable situada en el mirador del Risco Verde, en la playa de Arinaga, a escasos metros del mar (Figura 4). La intervención consistió en eliminar las zonas dañadas por corrosión y reforzar las zonas que estaban debilitadas. Además, se aplicó un recubrimiento protector de pintura consistente en una imprimación anticorrosiva seguida de un acabado de poliuretano.



Figura 4. Imagen de la escultura *Reto al Viento*, de Josep Plandiura. Autor de la fotografía: Vicente Díaz Melian. Fuente: <https://esculturasdegrancanaria.blogia.com/2009/042505-escultura-reto-al-viento.php>

La empresa Petra Restauración en su página web [28] también describe el proceso de restauración sobre la obra *La libertad se abre redonda* (*Askatasuna biribil zabaltzen da*), de Néstor Basterretxea (Figura 5). La intervención fue debida a la eliminación de grafitis en la superficie y consistió en “abrasión con presión controlada para la eliminación de grafitis, residuos, y la impronta en negativo de antiguas limpiezas que habían eliminado la capa de oxidación del acero corten, dejando a la vista este. Creación de una nueva capa de oxidación, regular y homogénea, mediante medios químicos.”



Figura 5. Imágenes del proceso de restauración de la escultura *La libertad se abre redonda*, de Néstor Basterretxea. Autor de la fotografía: Petra Restauración. Fuente: <http://www.petrarestauracion.com/obras/restauracion-arte-contemporaneo/escultura-de-nestor-basterretxea-vitoria-gasteiz>



El problema en la conservación de este tipo de obras de acero patinable viene de lejos. En un artículo del New York Times publicado el 22 de agosto de 1991 se informa de la corrosión experimentada por la obra *Morningside Heights*, de William Tarr [29] (Figura 6). El escultor denuncia la falta de mantenimiento de la obra y llama villanos a las acerías que comercializan el acero patinable por la poca información y asistencia que facilitan. Finalmente, la junta responsable de su mantenimiento reparó y soldó las partes más dañadas; sin embargo, el artículo pone de manifiesto la preocupación por la corrosión de este material en escultura y arquitectura, así como la necesidad de mantenimiento.



Figura 6. Imagen de la escultura *Morningside Heights*, de William Tarr. Autor de la fotografía: Edmund Vincent Gillon. Fuente: <https://www.mcny.org/story/harlem-hanoi-dr-king-and-vietnam-war>

Los problemas reportados hasta el momento se centran sobre todo en la acumulación de agua en oquedades como consecuencia del diseño de la obra. Sin embargo, el entorno o disposición en el que se encuentran situadas algunas de ellas indican que existe un desconocimiento claro acerca del uso correcto de acero patinable en exterior (presencia de ciclos alternos de humectación y secado, distanciamiento respecto a la costa, etc.). Por lo tanto, a pesar de la existente información divulgada respecto al uso correcto de los aceros patinables, hay una falta de comunicación entre artistas, fabricantes y especialistas que deriva en un mal uso del material. Los escultores se centran en la comunicación de una idea o un concepto sin atender, en algunos casos, a la problemática que puede conllevar los materiales que utilizan [11].

Las intervenciones de conservación en esculturas de acero patinable anteriormente descritas se llevaron a cabo una vez que el grado de corrosión era tan llamativo a simple vista que podía comprometer la integridad de la escultura por riesgo de daño estructural. En este tipo de material no es común hacer un seguimiento periódico para conocer el estado de conservación, lo que impide anticiparse al daño catastrófico por corrosión e intervenir de manera anticipada.

### **2.3. Estudio de acero patinable en arte contemporáneo**

A la escasa información del uso de acero patinable en arte contemporáneo se suma la dificultad de hacer medidas *in situ* o en campo. Estas obras son generalmente de gran tamaño y están instaladas en el exterior, con lo que no es posible trasladarlas a un laboratorio para realizar análisis. Por lo tanto, es necesario utilizar equipos portátiles para realizar *in situ* los análisis oportunos. Dos grupos de investigación han sido pioneros en los estudios *in situ* de obras de arte de acero patinable: 1) el grupo de química analítica de la Universidad del País Vasco y 2) el departamento de Ciencia Aplicada y Tecnología de la Universidad Politécnica de Turín.

En la Universidad del País Vasco, J. Aramendia realizó la tesis doctoral sobre el diagnóstico del estado de conservación de esculturas de acero patinable expuestas en atmósferas urbanas [30]. En este estudio se realizaron análisis *in situ* de obras de Eduardo Chillida y Richard Serra mediante el uso de varias técnicas portátiles, micro Raman y fluorescencia de rayos X; se realizó un estudio de la formación de la pátina y se analizó el efecto de los contaminantes atmosféricos en la evolución a una herrumbre protectora de las obras, expuestas a la atmósfera urbana de Bilbao. En este trabajo quedó patente que la influencia de los contaminantes (deposición de partículas de carbonatos y silicatos) ha influido enormemente en el estado de conservación de las esculturas; se encontraron grandes cantidades de silicatos en la superficie del acero, así como akaganeita debido a la proximidad del mar [30-32].

En los trabajos del Politécnico de Turín realizados por E. Angelini y colaboradores [33, 34] sobre esculturas de acero patinable, estudiaron la influencia de dos factores en la formación de una herrumbre protectora: 1) proximidad al suelo de la escultura y 2) presencia de intersticios asociados a la soldadura de la escultura. En estos trabajos usaron un ingenioso método para realizar medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) con electrodos utilizados normalmente en el ámbito sanitario para hacer electrocardiogramas. Además, caracterizaron micromuestras de la herrumbre de las esculturas mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés) para correlacionar los resultados con aquellos obtenidos por EIS.

## 2.4. Uso de recubrimientos en acero patinable

A pesar de que el uso de recubrimientos en patrimonio metálico es una práctica relativamente común en restauración, su aplicación en escultura contemporánea de acero patinable es todavía incipiente.

Al igual que la aplicación de sales y ácidos como tratamiento de patinado artificial puede parecer una incongruencia para el sector científico no familiarizado con el patrimonio cultural, la aplicación de recubrimientos sobre acero patinable puede extrañar a restauradores y conservadores, ya que tienden a pensar que, independientemente de las condiciones ambientales, el material es resistente al tiempo y a sus inclemencias. Sin embargo, como se ha visto en los casos anteriores, los problemas de diseño y emplazamientos inadecuados que han causado reparaciones y daños catastróficos debido a la corrosión ponen de manifiesto que puede ser necesario aplicar recubrimientos sobre este material para asegurar su correcta conservación. Cuando los recubrimientos no son originales del artista, estos son aplicados sobre la capa de herrumbre y en capas lo más finas posibles para alterar al mínimo el aspecto, lo que dificulta su adherencia y compromete su capacidad protectora.

Existe muy poca bibliografía sobre el uso de recubrimientos en escultura contemporánea de acero patinable. En las Jornadas de Conservación de Arte Contemporáneo del Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, E. Ruiz de Arcaute, restaurador de la Diputación Foral de Álava, expuso unos trabajos en los que se aplicaron recubrimientos sobre *El Peine del Viento XV*, de Eduardo Chillida [35]. Este trabajo comenzó en 1991 cuando, por indicación del artista, inquieto por el estado de degradación de la obra ubicada en el borde del mar, comenzaron unos ensayos de exposición atmosférica marina. Para los ensayos se utilizaron fragmentos de la escultura desprendidos que fueron recubiertos con cera y Paraloid B72 (copolímero de etil metacrilato y metil acrilato). El estudio se completó en laboratorio con ensayos de corrosión acelerada. Utilizaron probetas de acero patinable chorreadas a las que se aplicaron recubrimientos de cera microcristalina y Paraloid B48N (copolímero de metil metacrilato y butil acrilato). Los recubrimientos mostraron resultados dispares, no obstante, alteraban notablemente el aspecto de la superficie. Finalmente, Eduardo Chillida decidió no intervenir y dejar que la pieza siguiera su curso natural.

En un artículo de P. Decker et al. [36] se aplicó una gran cantidad de recubrimientos con distinta composición (ceras, resinas acrílicas, lacas de poliuretano) sobre probetas de acero patinable con herrumbre desarrollada tras doce años de exposición atmosférica. En este caso, concluyeron que la mejor protección frente a la corrosión la proporcionaba la resina Incralac (una disolución



en tolueno de metil-metacrilato, aceite de soja epoxidizado como plastificante y benzotriazol) y la cera microcristalina Cosmoloid H80. Sin embargo, el espesor del recubrimiento era muy alto, lo que producía alteraciones estéticas no aceptables desde un punto de vista de los criterios de conservación vigentes.

En julio de 2018, Sara de Miguel realizó su trabajo fin de máster “Estudio de recubrimientos protectores para escultura contemporánea en acero patinable”, en la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla. En este trabajo se utilizaron probetas patinadas artificialmente sobre las que se aplicaron recubrimientos tales como resina Paraloid B72 (una y dos capas), cera Cosmoloid H80 e Incralac (una y dos capas). La variación en el aspecto de las probetas no descartaba su uso y los resultados más prometedores respecto a la resistencia a la corrosión fueron aquellos obtenidos por los recubrimientos de Paraloid B72 e Incralac, ambos aplicados con dos capas.

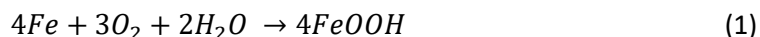
### **3. Mecanismo de corrosión atmosférica del acero patinable**

La corrosión atmosférica en acero patinable se produce a través de un mecanismo de electroquímico en el que una zona del metal se oxida (ánodo) y otra zona diferenciada del mismo se reduce (cátodo). Adicionalmente, es necesaria la existencia de conducción eléctrica e iónica entre ambas zonas para que pueda establecerse el circuito electroquímico propio de una pila galvánica. El conductor eléctrico siempre está presente y corresponde al propio metal, mientras que el conductor iónico o electrolito que se encuentra en contacto con las zonas anódicas y catódicas es intermitente. De ahí que la corrosión atmosférica suele definirse como un proceso discontinuo que se activa únicamente cuando la superficie del metal se encuentra humedecida por una capa de electrolito. El espesor del electrolito es variable y se debe fundamentalmente a las condiciones atmosféricas como, por ejemplo, la precipitación y condensación de humedad.

En un primer estudio de la corrosión se observó que esta se acrecienta cuando existen contaminantes atmosféricos. Tras exponer el metal limpio y sin corroer, se deposita material particulado e higroscópico y comienza el proceso de formación de la herrumbre [8]. Este efecto es sinérgico con las condiciones ambientales de contaminantes como la presencia de SO<sub>2</sub> y las características de las partículas en suspensión [37]. Una vez que se ha formado la capa inicial de productos de corrosión, son otros factores los que empiezan a cobrar mayor relevancia.

Inicialmente, se produce la formación de lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) [38] a tiempos cortos de exposición atmosférica, especialmente en atmósferas poco contaminadas. Como se ha

apuntado anteriormente, las condiciones atmosféricas podrían condicionar la formación de lepidocrocita, ya que modifican la composición del electrolito y alteran el pH del mismo [10, 39-41]. No obstante, el proceso corrosivo de acero patinable en atmósferas no contaminadas podría resumirse de manera genérica a través de la ecuación (1) [42]:



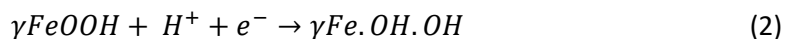
Donde el Fe se oxida a  $Fe^{3+}$  y el oxígeno disuelto en agua experimenta la reducción.

Posteriormente, a mayores tiempos de exposición, la herrumbre evoluciona estratificándose en dos subcapas: a) una capa interna descrita habitualmente como herrumbre amorfa e hidratada debido a que no es posible su identificación mediante DRX, y b) una capa externa compuesta mayoritariamente por lepidocrocita. Esta situación es descrita en la literatura como herrumbre en estado meta-estable [43, 44], y en ella se asocia el carácter protector de la herrumbre a la presencia de la capa interna [44, 45]. A diferencia del acero al carbono, la presencia de los elementos aleantes del acero patinable (Cu, Cr y P) [39, 44-50] favorecen la formación de la capa interna amorfa. En ocasiones esta capa amorfa ha sido descrita también como feroxihita ( $\delta$ -FeOOH) [51, 52] o ferrihidrita ( $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ ) [53].

Otro hecho a destacar es que la fase lepidocrocita puede actuar como reactivo catódico [51, 54] adicional a la reducción habitual de oxígeno [55, 56]. Stratmann [48-50, 57-59] explicó la participación electroquímica de la lepidocrocita dividiendo el ciclo de humectación y secado que ocurre en la atmósfera en tres etapas:

1) Humectación de una superficie seca

Una vez que comienza la humectación incipiente de la interfase acero/herrumbre, formada en ciclos previos de humectación y secado, la lepidocrocita actúa como reactivo catódico. Se produce, por tanto, la reducción del  $Fe^{3+}$  de la lepidocrocita a  $Fe^{2+}$ , formando lo que habitualmente se conoce como lepidocrocita reducida ( $Fe.OH.OH$ ) (2).



La estructura de la lepidocrocita reducida se asemeja a la de un hidrogel conductor y está localizada en la parte externa de la herrumbre. Durante este periodo, la velocidad de disolución del hierro no se corresponde con el consumo de oxígeno, por tanto, dado que la corriente anódica y catódica deben ser equivalentes en el potencial de corrosión, debe existir una reacción catódica adicional. De ahí que Stratmann considerase que la reacción catódica principal correspondiese a la reducción de la lepidocrocita.

## 2) Superficie húmeda

Una vez que se produce el incremento del espesor de la capa de electrolito y habiendo sido consumida la lepidocrocita en la etapa de secado previa, la reacción catódica vuelve a corresponder exclusivamente a la reducción de oxígeno. El consumo de oxígeno coincide con la velocidad de disolución del hierro. Ambas reacciones son formuladas en las siguientes ecuaciones (3) (4):



En esta etapa la reacción está limitada por el acceso del oxígeno a la superficie metálica. El oxígeno ha de difundir a través de los poros de la herrumbre que están llenos de electrolito para captar los electrones procedentes de la oxidación del hierro. Esta difusión está más dificultada respecto a la etapa anterior dado el mayor espesor de la capa de electrolito.

## 3) Secado de la superficie húmeda

Durante el proceso de secado la difusión del oxígeno a través de la herrumbre está menos impedida, ya que el espesor de la capa de electrolito es inferior respecto a las etapas anteriores. De ahí que la velocidad de corrosión en esta etapa aumente notablemente asociada a la elevada velocidad de reducción de oxígeno (reacción catódica). Por tanto, esta tercera etapa es la dominante en el proceso de corrosión

Adicionalmente, el oxígeno regeneraría a la lepidocrocita mediante la oxidación de la lepidocrocita reducida formada en la etapa de humectación (5).



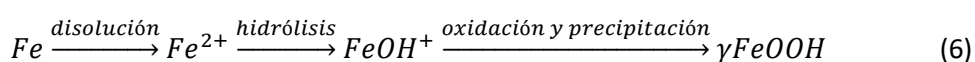
Es en esta última etapa en la que además se cree que se produce la formación de goetita ( $\alpha$  FeOOH), debido al elevado poder oxidante del oxígeno como reactivo catódico. Finalmente, una vez que desaparece el electrolito, la reacción de corrosión se paraliza.

Stratmann demostró por primera vez que el oxígeno se podía reducir sobre la superficie de la herrumbre como alternativa a la reducción en la interfase metal/herrumbre [50]. Puso de manifiesto, al igual que otros autores posteriormente [56] la gran importancia de las propiedades eléctricas de la herrumbre puesto que, para cerrar el circuito de la pila, la herrumbre debía tener propiedades conductoras.

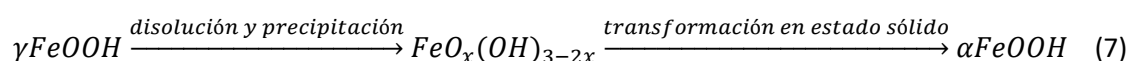
Anteriormente, comentamos la situación meta-estable de la herrumbre, es decir, aquella en la que el carácter protector de la herrumbre se asociaba a una fase amorfa localizada en la capa interna de la herrumbre. Sin embargo, tras largos tiempos de exposición atmosférica, la herrumbre alcanza un estado estable. La capa interna compuesta previamente por fases amorfas del hierro se va transformando en goetita nanofásica enriquecida en los elementos aleantes característicos del acero patinable. Adicionalmente, presenta pequeños dominios residuales de magnetita en su interior [38, 60]. La goetita nanofásica, formada tras décadas de exposición, es la que confiere el carácter protector de la herrumbre frente a la corrosión atmosférica [61] debido a su estabilidad termodinámica y a su compacidad.

Misawa et al. [38, 39, 41, 46, 51] propusieron el mecanismo más aceptado acerca de la resistencia a la corrosión atmosférica de acero patinable. En él se indica la transformación de la fase lepidocrocita en un compuesto intermedio amorfo que finalmente y tras largos tiempos exposición atmosférica evoluciona hacia la fase estable de goetita.

La disolución y oxidación del hierro en medios ligeramente ácidos conducen a la formación de un hidróxido de hierro que posteriormente se oxida por acción del oxígeno para dar lepidocrocita (6).



La lepidocrocita se disuelve y precipita como un óxido amorfo hidroxilado que, por transformación en estado sólido, produce goetita (7).



El crecimiento de la capa de productos de corrosión depende de las propiedades eléctricas de la herrumbre. Si la herrumbre es aislante eléctricamente, el oxígeno, como especie oxidante, debe difundir por los poros hasta el metal base donde se produce la reacción redox. Si por el contrario la herrumbre es conductora, se puede producir un desacoplamiento de las reacciones anódica y catódica, es decir, no es necesario que ambas reacciones ocurran sobre la superficie del metal [52, 53]. Además, si las fases que componen la herrumbre tienen propiedades oxidantes y forman intermedios conductores, el desacoplamiento de las reacciones también es posible y la difusión del oxígeno no tiene por qué ser la etapa limitante del proceso [53]. Como mecanismo de corrosión en herrumbres de acero de baja aleación de más de 500 años de exposición atmosférica se ha propuesto la reducción de la ferrihidrita ( $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ ) en una fase conductora intermedia formada por magnetita ( $Fe_3O_4$ ) o hidróxido ferroso ( $Fe(OH)_2$ ) [53].

Unificando esta información se puede describir el proceso de corrosión atmosférica de aceros patinables a partir de la Figura 7, la cual se ha realizado basada en los trabajos de Misawa [38, 61].

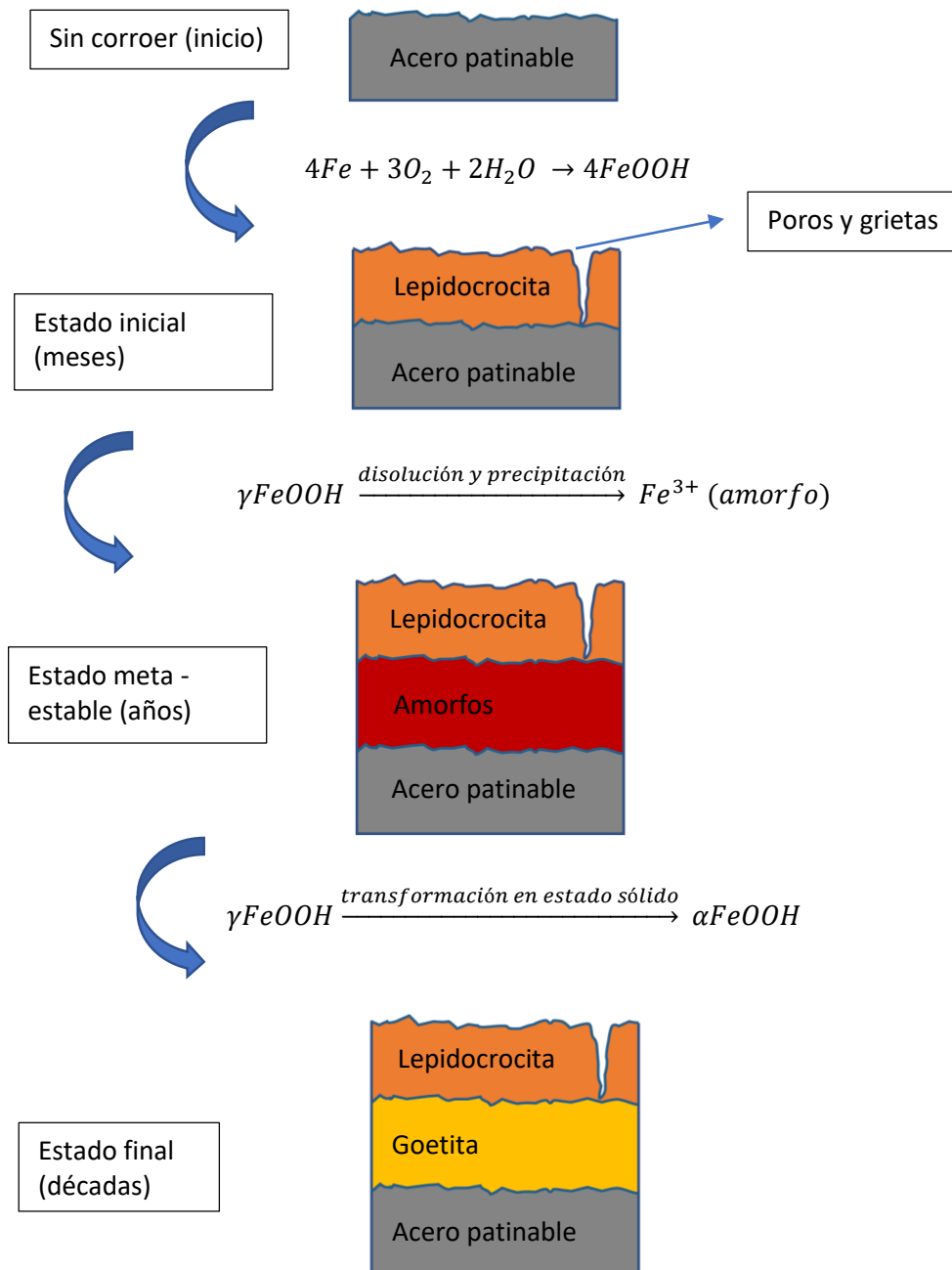


Figura 7. Esquema del mecanismo de corrosión en las cuatro etapas: inicial, tras meses de exposición atmosférica, tras años de exposición atmosférica y tras décadas de exposición atmosférica

### 3.1. Efecto de los elementos aleantes

A pesar de los numerosos estudios realizados en el campo de la corrosión atmosférica, la influencia de los elementos aleantes en el efecto protector de la herrumbre no está completamente aclarada. Aunque se sabe que una herrumbre muestra mayor carácter protector cuanto mayor es el contenido de goetita nanofásica [62], la influencia de los elementos aleantes para alcanzar este objetivo no está del todo esclarecida.

**Cobre:** fue el primer aleante añadido y el que dio lugar al concepto de los aceros patinables, es decir, mayor resistencia a la corrosión atmosférica respecto al acero al carbono [1]. Aunque está claro que su adición, incluso en pequeñas cantidades, disminuye la corrosión atmosférica del acero, su actuación sigue sin ser precisada y ha dado lugar a numerosas hipótesis. Algunos posibles efectos del cobre se resumen a continuación:

- Interacción del cobre con el azufre del acero para evitar la formación de sulfuro de hierro. El sulfuro de hierro reacciona con protones del ambiente para dar ácido sulfhídrico, acidificando el medio y aumentando la corrosión [63]. Esta hipótesis se pone en duda debido a que se adiciona precisamente Mn para evitar la formación de sulfuro de hierro durante el procesado [43].
- Acción catalizadora para la formación de oxihidróxidos amorfos de hierro  $\delta$ -FeOOH (ferroxihita), que se consideró como un compuesto protector de la herrumbre [64].
- Efecto en la formación de la herrumbre aumentando su cohesión y proporcionando productos más compactos e inhibiendo la formación de productos con estructura tipo espinela que aumentan la conductividad electrónica de la herrumbre [65].
- Efecto en la reacción catódica disminuyendo su cinética [58].

**Cromo:** su efecto beneficioso respecto a la corrosión atmosférica está asociado a la adición de pequeñas cantidades de cobre de al menos 0.1% [8]. Su presencia está asociada a la formación de goetita nanofásica [66], lo que aumenta la estabilidad termodinámica y la compacidad de la herrumbre.

**Fósforo:** el aumento de P mejora notablemente la resistencia frente a la corrosión atmosférica del acero patinable, sin embargo, puesto que se trata de un acero estructural, sus exigencias mecánicas han de tenerse en cuenta. El equilibrio entre prestaciones anticorrosivas y mecánicas se establece fijando la adición de P entorno al 0.1% [1]. Las teorías sobre su efecto beneficioso en la herrumbre son, al igual que en el caso del cobre, la formación de un oxihidróxido amorfo considerado como protector,  $\delta$ -FeOOH (ferroxihita) [45]. También se ha estudiado en hierro la

formación de fosfatos de hierro ( $\text{FePO}_4^{2-}$ ) muy cristalinos e insolubles que forman un agregado poco poroso [67].

**Níquel:** su adición se debe al efecto beneficioso que genera en las propiedades mecánicas del acero patinable y al aumento de la resistencia frente a la corrosión en atmósferas marinas [7]. Al igual que el Cr, su efecto en las propiedades anticorrosivas está asociado a la presencia de un porcentaje de cobre del 0.1% [68]. El níquel proporciona a la herrumbre cierta selectividad catiónica cuando se adiciona en cantidades superiores al 4% [69]. Esto significa que la herrumbre facilita el paso de cationes y repele a los aniones, dificultando el acceso del ion  $\text{Cl}^-$  a la interfase acero/herrumbre. Además, al igual que el cromo en atmósferas industriales, se ha observado que en atmósferas marinas cuanto mayor es el contenido en níquel mayor es el porcentaje de goetita nanofásica [9].

### 3.2. Herrumbre protectora

La condición de herrumbre protectora de un acero patinable expuesto a la atmósfera está asociada a la presencia mayoritaria de goetita en los productos de corrosión. Es el oxihidróxido de hierro más estable desde el punto de vista termodinámico, lo que le confiere una baja solubilidad y, además, posee muy baja reactividad. Sin embargo, el entorno químico que favorece su formación no es exclusivo del acero patinable. En las mismas condiciones atmosféricas, también se formaría sobre acero al carbono y, sin embargo, esta herrumbre no es tan protectora. Yamashita et al. justificaron este hecho gracias al tamaño de partícula nanométrico que la goetita adquiere sobre el acero patinable [38]. Esto genera una mayor compacidad de la herrumbre, actuando como una barrera física más efectiva respecto de los agentes agresivos u oxidantes que proceden de la atmósfera. Observaron que la herrumbre protectora se encuentra estratificada en dos subcapas: una capa interna compuesta de goetita nanofásica rica en cromo con suficiente compacidad para dificultar el acceso de electrolito a la interfase acero/herrumbre, y una capa externa, porosa y poco compacta, compuesta principalmente de lepidocrocita (Figura 8).

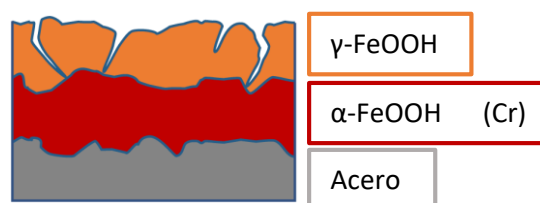


Figura 8. Esquema de una herrumbre protectora formada tras largos tiempos de exposición atmosférica. Imagen adaptada de [61]

La condición de herrumbre protectora se debe a que, una vez alcanzado el estado estacionario o composición final de la herrumbre, la tasa de corrosión que experimenta el acero patinable es lo suficientemente baja para ser utilizado sin la aplicación de recubrimientos de pintura. Sin embargo, la estabilización composicional de la herrumbre requiere de una exposición atmosférica de larga duración. Además, no solamente depende del tiempo de exposición a la atmósfera, sino también de la corrosividad de la misma, del volumen de productos de corrosión generados y, por supuesto, de la existencia de ciclos de humectación y secado, así como, de la duración de los mismos [14]. Por ejemplo, el tiempo de estabilización de la capa de herrumbre es de unos 6-8 años cuando el acero patinable se expone a atmósferas de baja corrosividad (C2-C3), mientras que disminuye a unos 4-6 años para atmósferas de categoría de corrosividad alta (C3-C4) [70]. La Tabla 2 muestra las categorías que establece la norma ISO 9223 para la clasificación de las atmósferas en función de su corrosividad.

Tabla 2. Clasificación de la corrosividad atmosférica (ISO 9223) obtenida a partir de la velocidad de corrosión del acero al carbono durante el primer año de exposición atmosférica. Fuente: [5, 71]

<b>Categoría de corrosividad</b>	<b>Velocidad de corrosión del acero al carbono, <math>\mu\text{m}/\text{año}</math></b>
C1 (muy baja)	$\leq 1.3$
C2 (baja)	1.3-25
C3 (media)	25-50
C4 (alta)	50-80
C5 (muy alta)	80-200
CX (extrema)	200-700

No obstante, un tiempo de estabilización menor no significa automáticamente que la capa de herrumbre haya adquirido la condición protectora. Tan solo indica que la tasa de corrosión estacionaria del acero patinable ha sido alcanzada en menos tiempo. En atmósferas marinas, donde el tiempo de estabilización de la capa de herrumbre es menor debido a su elevada corrosividad y al gran volumen de productos de corrosión, la herrumbre tiene un menor efecto protector respecto a la generada en atmósferas no marinas (rural, urbana e industrial suave) en las que la estabilización requiere de más tiempo. Se debe a que la tasa de corrosión estacionaria del acero patinable expuesto a atmósferas marinas es mayor respecto a atmósferas no marinas.



Los requerimientos necesarios para que la herrumbre pueda evolucionar durante la exposición atmosférica de acero patinable hacia la composición protectora son conocidos: existencia de ciclos alternos de humectación y secado, ausencia de zonas bajo cubierto o cavidades que permitan la acumulación de agua, exposición a atmósferas de moderada agresividad con, preferentemente, bajos tiempos de humectación y, finalmente, bajas velocidades de depósito de ion cloruro ( $< 6 \text{ mg Cl}^-/\text{m}^2\text{d}$ ) y de  $\text{SO}_2$  ( $< 20 \text{ mg}/\text{m}^2\text{d}$ ) [14].

## 4. Naturaleza de la herrumbre

La herrumbre se puede definir genéricamente como el conjunto de productos de corrosión formados a partir de la exposición de hierro o acero a la atmósfera. Como se ha visto en el mecanismo, su composición puede tener efecto sobre el mayor o menor efecto protector respecto a la corrosión que el acero patinable experimenta. Por ello, es necesario conocer los constituyentes de la misma, así como sus propiedades físico-químicas.

En principio, pueden existir 16 óxidos (incluyendo hidróxidos y oxihidróxidos) de hierro, sin embargo, el número se reduce cuando atendemos exclusivamente a aquellos que se forman como consecuencia de la corrosión atmosférica. La Tabla 3 muestra los siete óxidos de hierro mayoritariamente encontrados en la herrumbre de acuerdo a la experiencia que el grupo CAPA del CENIM ha adquirido tras más de una década de investigación sobre corrosión atmosférica de acero patinable [10, 72-74]. A continuación, se describen sus características cristalográficas.

Existen tres polimorfos de  $\text{FeOOH}$  basados en la distribución espacial de octaedros  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$  en el que el hierro se encuentra en un estado de oxidación trivalente:

### 1. Goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )

Presenta un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  en el que los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan la mitad de los huecos octaédricos. Los octaedros  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$  están distribuidos en dobles cadenas que comparten aristas, extendiéndose paralelamente a lo largo del eje  $c$  [75]. Estas dobles cadenas se alternan con dobles cadenas de sitios vacantes, asemejándose a túneles vacíos.

La celda unidad es ortorrómbica de grupo espacial  $Pnma$ , cuyos parámetros de celda son  $a_0 = 4.6 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 10.0 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 3.03 \text{ \AA}$ . Es isostructural con la diáspora  $\alpha\text{-AlOOH}$  [76].

## 2. Lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH)

A diferencia de la goetita, presenta un empaquetamiento cúbico compacto de aniones  $O^{2-}$  y  $OH^-$  en el que los cationes  $Fe^{3+}$  también ocupan la mitad de los huecos octaédricos. Los octaedros  $Fe(O,OH)_6$  forman dobles cadenas que comparten aristas con dobles cadenas adyacentes desplazadas  $\frac{1}{2}$  respecto a sus vecinas, formando capas o láminas de octaedros.

La celda unidad es ortorrómbica de grupo espacial  $Cmc2_1$ , con cuatro fórmulas por celda unidad, cuyos parámetros de celda son  $a_0 = 3.071 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 12.520 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 3.873 \text{ \AA}$ . Es isoestructural con la boehmita  $\gamma$ -AlOOH [76].

## 3. Akaganeita ( $\beta$ -FeOOH)

Difiere de los anteriores oxihidróxidos en que los aniones están ordenados en un empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo, menos compacto que los empaquetamientos anteriormente descritos. De ahí que sea menos densa que la goetita o la lepidocrocita. Al igual que en estas fases, los iones  $Fe^{3+}$  ocupan huecos octaédricos. La estructura consiste en dobles cadenas de octaedros que comparten aristas, extendiéndose paralelos al eje b. Estas dobles cadenas se encuentran unidas mediante vértices a otras dobles cadenas adyacentes generando una estructura tridimensional que contiene túneles con una sección transversal de  $0.5 \text{ nm}^2$ . Es isoestructural con la holandita  $BaMn_6O_{16}$  [77].

Existen ciertas discrepancias en cuanto al sistema cristalino de la estructura de la akaganeita ya que esta fase se ha descrito como una celda unidad tetragonal y como una celda unidad monoclinica [76-78]. Aunque parece haber mayor consenso respecto a la formación de la akaganeita mediante una celda unidad monoclinica, el grupo espacial también es conflictivo, se sugiere tanto simetría  $I2/m$  [77] como  $C2/m$  [78]. Asumiendo el sistema cristalino monoclinico, los parámetros de red serían:  $a_0 = 10.56 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 3.031 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 10.483 \text{ \AA}$ .

Otra controversia adicional surge debido a la cuantificación de un 6.2% de iones cloruro en la composición de la akaganeita, localizándose en los túneles de la estructura [76]. Sin embargo, la mayoría de las investigaciones realizadas apoyan la idea de que la presencia de cloruros en los túneles es crítica para la formación y estabilización de la akaganeita.

Existe un cuarto oxihidróxido de hierro, este oxihidróxido no es polimorfo de la fórmula de FeOOH, aunque también presenta un estado de oxidación del hierro trivalente.

#### 4. Ferrihidrita ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

La determinación de su estructura cristalina es un tema de extraordinaria dificultad debido al escaso ordenamiento tridimensional que presenta y al tamaño nanométrico de sus cristales, en torno a 2-10 nm [79]. De ahí que en el pasado fuera erróneamente considerada como amorfa [80]. Existen dos tipos de ferrihidrita, la de dos líneas (menos ordenada) y la de seis líneas (más cristalizada), llamadas así por el número de señales presentes en sus respectivos patrones de DRX. Sin embargo, parece que, de manera general, los aniones  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  están ordenados en la secuencia de empaquetamiento hexagonal compacto, es decir, más próxima a la estructura cristalina de la goetita que de la lepidocrocita.

El refinamiento estructural más aceptado para la ferrihidrita de 6 líneas es aquel obtenido a partir de DRX y absorción de rayos-X en estructura fina (XAFS por sus siglas en inglés). Está formada por tres componentes estructurales mezclados, cuya proporción depende del pH, temperatura y tiempo de envejecimiento [81]:

- i. Ferrihidrita libre de defectos con un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones, e iones  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando la mitad de los huecos octaédricos. Su grupo espacial es  $P\bar{3}1c$
- ii. Ferrihidrita con defectos, descrita como una mezcla de ferrihidrita libre de defectos y hematita
- iii. Hematita ultradispersa de 1-2 nm de tamaño cristalino

La principal diferencia entre la ferrihidrita de seis y dos líneas se debe al tamaño de los dominios cristalinos, 20 Å para la ferrihidrita de dos líneas y 40-50 Å para la de seis líneas. Además, la ferrihidrita de dos líneas se considera que está formada por ferrihidrita de seis líneas y hematita en proporciones variables, lo que hace que los difractogramas de rayos X también varíen.

Igualmente existe dificultad en la definición de la composición de la ferrihidrita, comúnmente descrita como  $\text{Fe}_5(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  o  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , puesto que el contenido de agua varía con el tamaño de partícula, además de la proporción variable de hematita.

Por último, existen tres óxidos de hierro habituales como productos de corrosión atmosférica del acero:

#### 5. Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

Posee un empaquetamiento hexagonal compacto (HCP) de aniones  $\text{O}^{2-}$  a lo largo del eje c [82] donde las capas de aniones son paralelas al plano (001). Los cationes de hierro, que se encuentran en estado trivalente, ocupan de manera consecutiva dos tercios de los huecos

octaédricos en el plano (001), dejando uno vacante. Es habitual que aniones OH<sup>-</sup> sustituyan a iones O<sup>2-</sup> en la red, lo que provoca que haya deficiencia de cationes para mantener la neutralidad eléctrica. A estos compuestos hidroxilados se les llama hidrohematita o protohematita [83].

La estructura de hematita se puede representar también mediante poliedros de coordinación de octaedros Fe(O)<sub>6</sub> que comparten aristas con tres octaedros vecinos del mismo plano y una cara con un octaedro de un plano adyacente. La celda unidad es hexagonal con grupo espacial  $R\bar{3}c$  y parámetros de red  $a_0 = 5.034 \text{ \AA}$  y  $c_0 = 13.75 \text{ \AA}$ . Es isoestructural con el corindón (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 6. Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

A diferencia de los anteriores compuestos, la magnetita contiene, además de iones hierro en estado trivalente, iones hierro en estado divalente. La estructura se puede representar como un empaquetamiento cúbico compacto de aniones O<sup>2-</sup> a lo largo de la dirección [111] en el que la mitad de los huecos octaédricos son ocupados proporcionalmente tanto por iones Fe<sup>3+</sup> como por iones Fe<sup>2+</sup>. Adicionalmente, 1/8 de los huecos tetraédricos son ocupados exclusivamente por iones Fe<sup>3+</sup>. Los tetraedros están aislados, mientras que los octaedros comparten aristas [84]. La celda unidad contiene 8 fórmulas,  $[Fe_8^{3+}]_t[Fe_8^{3+}Fe_8^{2+}]_oO_{32}$ , donde  $t$  y  $o$  indican huecos tetraédricos y octaédricos respectivamente. Se trata de una estructura de espinela inversa [82], cuyo grupo espacial es  $Fd\bar{3}m$  y su parámetro de red  $a$  es  $8.396 \text{ \AA}$ .

## 7. Maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Es isoestructural respecto a la magnetita, diferenciándose de esta última en que los iones Fe<sup>2+</sup>, anteriormente localizados en los huecos octaédricos, son oxidados mayoritariamente a Fe<sup>3+</sup>. Esto hace que el exceso de carga positiva deba ser compensado mediante la presencia de vacantes catiónicas que se localizan exclusivamente en los huecos octaédricos. El grupo espacial es  $P4_332$  y el parámetro de red  $a$  es  $8.34 \text{ \AA}$  [85].

Tabla 3. Productos de corrosión atmosférica mayoritarios del hierro

	Óxidos de hierro	Oxihidróxidos de hierro	Sistema cristalino	Grupo espacial	Empaquetamiento
Estado de oxidación (II-III)	Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )		Cúbico	F3dm	Cúbico compacto
Estado de oxidación (III)	Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	Goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )	Ortorrómico	Pnma	Hexagonal compacto
		Lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ )	Ortorrómico	Cmc2 <sub>1</sub>	Cúbico compacto
		Akaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ )	Monoclínico	I2/m	Cúbico centrado en el cuerpo
			Trigonal	R3c	Hexagonal compacto
			Cúbico	P4 <sub>1</sub> 32	Hexagonal compacto
	Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )				
		Ferrihidrita ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> mc	Cúbico compacto

#### 4.1. Propiedades eléctricas de las fases de hierro

Otro factor que hay que tener en cuenta corresponde a las propiedades eléctricas de los constituyentes de la herrumbre. Se sabe que la corrosión atmosférica sigue un mecanismo electroquímico en el que los electrones que proceden de la oxidación del metal (reacción anódica) han de ser captados, entre otros, por el oxígeno existente en el ambiente (reacción catódica). El lugar en el que se establece esta última reacción puede verse modificado en función de la conductividad de la herrumbre. Esto podría aumentar la tasa de corrosión del acero patinable siempre y cuando la etapa de difusión del oxígeno fuera la etapa limitante del proceso corrosivo. La Tabla 4 reúne las propiedades eléctricas de los constituyentes mayoritarios de la herrumbre que proceden de la corrosión atmosférica del acero.

Tabla 4. Propiedades eléctricas de las fases constituyentes de la herrumbre procedentes de la corrosión atmosférica

Compuesto	Gap (eV)	Conductividad ( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Clasificación
Goetita	2.12 [62]	$10^{-9}$ [63]	Semiconductor [62]
Lepidocrocita	2.1 [62]	$10^{-9}$ [63]	Semiconductor [62]
Akaganeita	2.06 [62]	$10^{-9}$ [63]	Semiconductor [62]
Ferrihidrita	1-3.5 [86]	$8.93\cdot 10^{-7}$ [53]	Semiconductor [62]
Hematita	2.2 [88]	$(2.5-3)\cdot 10^{-7}$ [87]	Semiconductor [62]
Magnetita	0.1 [63]	$10^2-10^3$ [63]	Semiconductor [62]
Maghemita	2.03 [63]	$10^{-9}$ [63]	Semiconductor [62]

De acuerdo a Cornel y Schwertmann [88], un compuesto es semiconductor cuando la separación o gap entre los orbitales de la banda de valencia y los orbitales de la banda de conducción es inferior a 5 eV. A excepción de la magnetita, el gap de los diferentes compuestos de hierro se encuentra situado en torno a 2 eV, por lo tanto, pueden considerarse semiconductores. La magnetita, aunque también es semiconductora, podría considerarse un metal deficiente con vacantes en los huecos octaédricos debido a su bajo gap (0.1 eV) y a su elevada conductividad ( $10^2-10^3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

A excepción de la magnetita, las diferencias de conductividad entre los restantes constituyentes de la herrumbre deben ser tomadas con cautela, ya que los datos existentes en la literatura proceden de muestras no homogéneas, es decir, muestras sintéticas o naturales con distintos tamaños de partícula.

## 4.2. Propiedades electroquímicas de las fases de hierro

Anteriormente se comentaba que los electrones procedentes de la oxidación del metal son captados mayoritariamente por el oxígeno. Se planteaba que, si la herrumbre era suficientemente conductora, la reacción catódica podría establecerse sobre la propia herrumbre. Sin embargo, el grupo de investigación del profesor Legrand [89-91] ha demostrado que determinados constituyentes de la herrumbre pueden actuar además como reactivo catódico alternativo al oxígeno, estableciendo la siguiente clasificación:

Ferrihidrita > akaganeita > lepidocrocita > goetita, magnetita y maghemita

La ferrihidrita es el compuesto con mayor reactividad catódica, el que acepta con mayor facilidad los electrones que proceden de la oxidación del metal. La akaganeita actúa igualmente como reactivo catódico, siendo incluso más reactiva que la lepidocrocita. Por otro lado, la reducción de la goetita no está tan favorecida, de igual modo que tampoco lo está la reducción de magnetita o maghemita.

## 4.3. Propiedades termodinámicas de las fases de hierro

Dado que los óxidos de hierro formados en la atmósfera proceden de una reacción electroquímica que ocurre a través de la interacción entre acero y oxígeno, es factible utilizar la termodinámica de las reacciones químicas para establecer en qué condiciones los diferentes óxidos serán estables. El parámetro de la variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) nos sirve de guía para establecer la dirección o espontaneidad de una reacción. Depende de la variación de entalpía ( $\Delta H$ ), la variación de entropía ( $\Delta S$ ) y la temperatura. Es la fuerza motriz de la reacción, de tal forma que disminuye hasta que el sistema alcanza el equilibrio. Por tanto, cuanto mayor sea la disminución de la energía libre de Gibbs durante la formación de un determinado óxido de hierro, mayor será su estabilidad.

La Tabla 5 muestra la variación de energía libre de Gibbs molar para la formación de los respectivos oxihidróxidos y óxidos de hierro generados mayoritariamente en la atmósfera como productos de corrosión.

Tabla 5. Energía libre de formación ( $\Delta G^\circ_f$ ) de oxihidróxidos y óxidos de hierro a 298 K y 1 bar [88, 92-94]

Compuestos		$\Delta G^\circ_f$ (kJ/mol)
Oxihidróxidos	Goetita	$-490.6 \pm 1.5$
	Lepidocrocita	$-482.7 \pm 3.1$
	Akaganeita	$-481.7 \pm 1.9$
	Ferrihidrita	$-711.0 \pm 2.0$
Óxidos	Hematita	$-744.4 \pm 1.3$
	Magnetita	-1012.6
	Maghemita	$-731.4 \pm 2.0$

Cuanto más negativa sea el valor de  $\Delta G^\circ_f$ , mayor es la estabilidad termodinámica del óxido u oxihidróxido en cuestión. Por tanto, podría indicarse que los óxidos de hierro correspondientes a la magnetita, maghemita y hematita son los compuestos más estables, los que poseen menos tendencia a transformarse en otras fases. La akaganeita y la lepidocrocita serían los compuestos menos estables, los más propicios a transformarse en fases más estables. Por último, la goetita sería el oxihidróxido más estable a excepción de la ferrihidrita. Esto último resulta aparentemente contradictorio con respecto a la clasificación establecida anteriormente para la reactividad catódica. La elevada reactividad de la ferrihidrita violaría, en principio, lo predicho por la termodinámica. En la literatura existe bastante confusión respecto al valor de  $\Delta G^\circ_f$  de la ferrihidrita debido a los diferentes métodos de síntesis empleados en cada estudio. Sin embargo, suelen ser valores sorprendentemente negativos teniendo en cuenta la reactividad que experimenta esta fase. La explicación a esta aparente contradicción la encontramos en el trabajo de Navrotsky et al. [92] en el que se resalta la dependencia de las propiedades físico-químicas tanto del tamaño de partícula como del grado de hidratación [94]. En este trabajo estudiaron cómo varía la estabilidad termodinámica ( $\Delta G^\circ_f$ ) de diferentes fases oxidadas de hierro, entre las que se encuentra la ferrihidrita, con respecto al tamaño de partícula. Concluyeron que la ferrihidrita se hace termodinámicamente menos estable a medida que incrementa su área superficial. Más recientemente, Hiemstra [93] incluyó el factor del área superficial en el cálculo de la  $\Delta G^\circ_f$  de la ferrihidrita de dos líneas, obteniendo un valor más concordante con la reactividad observada experimentalmente en esta fase,  $\Delta G^\circ_f = -469.9 \pm 1.2$  kJ/mol. Además, observó un cambio de estabilidad de la ferrihidrita cuando su tamaño de partícula es superior a



8nm. A partir de ese tamaño de partícula, la nanogoetita y la nanohematita eran termodinámicamente más estables (Figura 9).

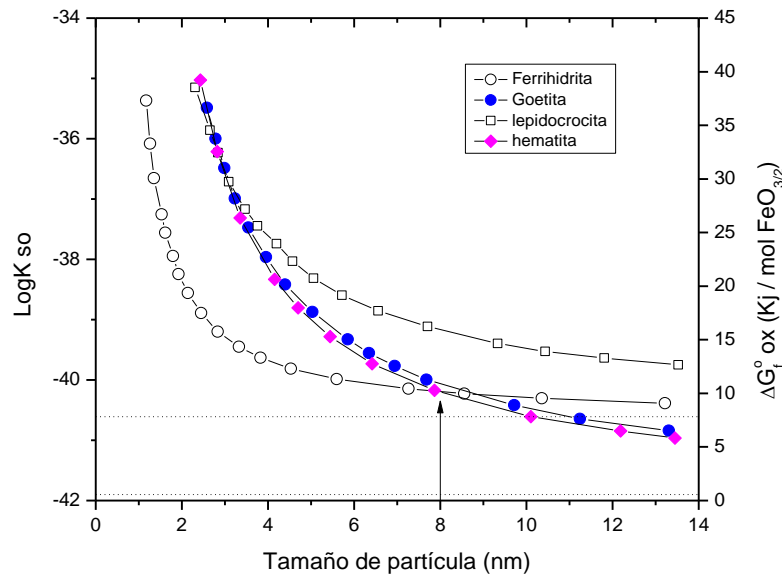


Figura 9. Estabilidad de la hematita, goetita, lepidocrocita y ferrihidrita en función del tamaño de partícula. Fuente: [93]

Para saber si la transformación entre distintas fases de la herrumbre es termodinámicamente favorable solo hay que realizar un balance energético a través de sus  $\Delta G^0_f$ . Descrito matemáticamente sería (8):

$$\Delta G^0_{reacción} = \Delta G^0_{f(productos)} - \Delta G^0_{f(reactivos)} \quad (8)$$

Por ejemplo, la transformación de lepidocrocita en goetita correspondería a (9):

$$\Delta G^0_{reacción} = \Delta G^0_{f goetita} - \Delta G^0_{f lepidocrocita} = -490.06 + 482.7 = -7.36 kJ/mol \quad (9)$$

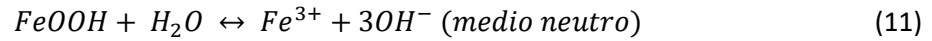
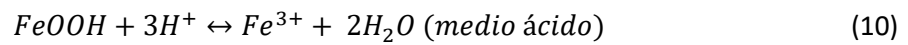
La transformación de lepidocrocita a goetita sería favorable desde el punto de vista termodinámico, ya que es una reacción espontánea en la que disminuye la energía libre de Gibbs. Sin embargo, la reacción inversa, es decir, la transformación de goetita en lepidocrocita necesitaría de un aporte energético para llevarse a cabo.

#### 4.4. Solubilidad de las fases de hierro

Como se ha comentado anteriormente, la corrosión atmosférica de acero patinable depende de la existencia de ciclos alternos de humectación y secado. En la etapa de humectación, se produce disolución de los productos de las reacciones anódicas y catódicas, mientras que, en la etapa de

secado, se favorece la precipitación de los constituyentes de la herrumbre. Por tanto, es interesante conocer la solubilidad de los mismos. Para ello, se pueden evaluar las respectivas constantes de solubilidad ( $K_{ps}$ ), que no son más que constantes de equilibrio establecidas entre un sólido escasamente soluble y sus iones disueltos en una solución saturada. Pueden ser calculadas experimentalmente o bien a través de datos termodinámicos. En este último caso, es necesario conocer tanto la estequiometría de las reacciones de disolución como las  $\Delta G_f^\circ$  de cada uno de los constituyentes de la herrumbre.

Las reacciones químicas que representan la disolución de los oxihidróxidos de hierro en agua podrían indicarse a través de las siguientes reacciones de equilibrio (10) (11):



La constante del producto de solubilidad obtenida a partir de, por ejemplo, la reacción en medio neutro vendría representada por (12):

$$K_{ps} = a(Fe^{3+}) \cdot a(OH^-)^3 \quad (12)$$

donde  $a$  representa la actividad de cada uno de los iones en disolución. Dado que  $\Delta G_f^\circ$  de la reacción está relacionada termodinámicamente con la constante del producto de solubilidad (13):

$$\Delta G_{f, reacción}^\circ = -RT \ln K_{ps} \quad (13)$$

es posible desarrollar la siguiente expresión para calcular la  $K_{ps}$  para cada uno de los oxihidróxidos de hierro (14):

$$K_{ps} = 10^{\left( \frac{245.79 + \Delta G_{f, FeOOH}^\circ}{5.706} \right)} \quad (14)$$

De acuerdo a la ecuación anterior, cuanto más estable es el oxihidróxido de hierro desde el punto de vista termodinámico, es decir,  $\Delta G_f^\circ$  más negativa, menor será su constante de solubilidad.

En general, los valores de las constantes del producto de solubilidad para los diferentes óxidos de hierro oscilan entre  $10^{-44}$  y  $10^{-34}$ , siendo la goetita y la hematita los óxidos más estables y, por tanto, los menos solubles. Sin embargo, el método anterior presenta el problema de que las constantes del producto de solubilidad calculadas arrastran el error existente en la elección del valor de la energía libre de formación de los óxidos. Además, en ocasiones, se desconoce exactamente la estequiometría o composición específica de las reacciones de disolución para

determinados óxidos. La Tabla 6 muestra algunos productos de solubilidad obtenidos en diferentes fuentes bibliográficas.

Tabla 6. Productos de solubilidad obtenidos en la bibliografía de las fases presentes en la herrumbre formada por corrosión atmosférica

Compuesto	Producto de solubilidad $K_{ps}$	Referencia
Ferrihidrita	$10^{-39}$	[95]
Goetita	$10^{-41}$	[95]
Hematita	$10^{-43}$	[95]
Goetita	$1.45 \cdot 10^{-43}$	[62]
Lepidocrocita	$2.83 \cdot 10^{-42}$	[62]

Los datos de  $K_{ps}$  obtenidos experimentalmente tampoco están exentos de discrepancias, ya que difícilmente se tienen en cuenta todos los factores que afectan a la tasa de disolución de los óxidos, entre los que destacan:

- Propiedades del sistema global (T, radiación ultravioleta, etc.)
- Composición de la disolución (pH, potencial rédox, agentes reductores y complejantes, etc.)
- Propiedades del óxido (área superficial específica, estequiometría, química del cristal, hábito cristalino, defectos o iones extrínsecos, etc.)

De ahí que se sugiera, en general, un orden de solubilidad de acuerdo al conjunto de las constantes de solubilidad obtenidas termodinámicamente y experimentalmente en la literatura [88]:

akaganeita > ferrihidrita > lepidocrocita > maghemita > goetita > hematita

## 5. Transformaciones de la herrumbre

La termodinámica es un indicador de la espontaneidad de las reacciones químicas, ya que establece el sentido de una reacción posicionando como productos de reacción a los compuestos con menor energía libre de formación. Sin embargo, la cinética química es la que establece la tasa a la que la reacción predicha por la termodinámica procederá, es decir, establece la reactividad que, a su vez, depende de la energía de activación. Por tanto, para que

un compuesto se forme, debe ser primero favorable termodinámicamente y después cinéticamente.

La formación de la herrumbre y, especialmente, la variedad de transformaciones existentes entre los distintos óxidos de hierro, hacen de esta un sistema bastante complejo. Por ejemplo, partiendo de una disolución acuosa de  $\text{Fe}^{2+}$  en la que se establece una oxidación seguida de hidrólisis, podría formarse goetita, lepidocrocita, akaganeita, magnetita, maghemita, ferrihidrita o hematita [88]. Por tanto, se pueden formar casi todos los óxidos de hierro en el entorno adecuado. Que se forme uno u otro de manera específica dependerá del pH, la tasa de oxidación, la temperatura, la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  y la presencia de compuestos externos al sistema. Sin embargo, controlar esas condiciones específicas solamente está al alcance del laboratorio, de ahí que en los productos de corrosión atmosférica lo habitual sea la formación simultánea de distintas fases oxidadas de hierro.

La Tabla 7, cuya información procede fundamentalmente de estudios de síntesis en laboratorio, resume algunas de las posibles transformaciones de los diferentes constituyentes de la herrumbre. Estas transformaciones tienen un papel fundamental en el proceso de corrosión atmosférica del acero patinable. Entenderlas resulta de especial interés, dado que permitiría dirigir las reacciones hacia la formación de aquellos constituyentes de la herrumbre que mayor efecto protector ejercen sobre el acero patinable. Atendiendo a la Tabla 7, se observa que la goetita y hematita son los productos finales habituales en condiciones oxidantes [88]. Se forman a partir de diferentes precursores como lepidocrocita, akaganeita y ferrihidrita. Esto no debería sorprender, ya que son las fases de hierro (III) más favorables desde el punto de vista termodinámico. Algo semejante ocurre con la magnetita en condiciones menos oxidantes.

Tabla 7. Principales transformaciones de los compuestos de hierro. Fuente: [88]

Precursor	Producto	Tipo de reacción	Medio
Lepidocrocita	Goetita	Disolución/precipitación	Disolución alcalina
	Magnetita	Reducción	Disolución alcalina con Fe <sup>II</sup>
Akaganeita	Goetita	Disolución/precipitación	Disolución alcalina
	Hematita	Disolución/precipitación	Disolución ácida
	Magnetita	Disolución/reducción	Disolución alcalina
Ferrihidrita	Goetita	Disolución/precipitación	Disolución acuosa pH 3-14
	Akaganeita	Disolución/precipitación	Disolución ácida en presencia de Cl
	Hematita	Agregación y cristalización con agregados de ferrihidrita	Soluciones acuosas pH 6-8
	Magnetita sustituida	Disolución/precipitación	Disoluciones alcalinas con M <sup>II</sup>
Magnetita	Maghemita	Oxidación	Aire
	Hematita	Oxidación	Aire

Se puede observar que existen diferentes tipos de transformaciones llevadas a cabo por reacciones que pueden implicar o no cambios químicos. La transformación de lepidocrocita en goetita es un ejemplo de transformación que no conlleva un cambio químico composicional. De manera genérica, todas las transformaciones alotrópicas entre los distintos oxihidróxidos de hierro podrían ser englobadas como transformaciones sin cambio químico. Por el contrario, se producen cambios químicos cuando las reacciones implican pérdida de moléculas de agua (deshidratación), pérdida de iones  $\text{OH}^-$  (deshidroxilación) o bien a través de reacciones redox en las que existe una transferencia electrónica, ya sean reacciones de oxidación o reducción. En general, las transformaciones que conllevan deshidratación o deshidroxilación, aunque pueden ocurrir en disolución, normalmente requieren temperaturas elevadas que no suelen ser habituales en corrosión atmosférica. Aun así, todos los oxihidróxidos de hierro junto con la ferrihidrita se deshidratan en su transformación hacia hematita. No obstante, más interesantes y habituales resultan las transformaciones redox, ya que pueden participar directamente en el proceso electroquímico de la corrosión atmosférica como reactivos catódicos.

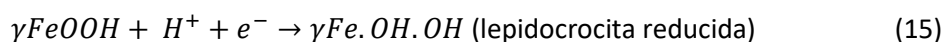
## 5.1. Transformaciones redox

Por definición existen dos tipos de transformaciones redox de los compuestos de hierro: aquellas que conllevan una oxidación y las que provocan una reducción del óxido de hierro precursor. Anteriormente observamos que la mayoría de los óxidos de hierro que forman parte de la herrumbre se encuentran en estado trivalente (ver Tabla 3). Solamente la magnetita presenta un menor estado de oxidación, ya que también contiene en su estructura iones hierro en estado divalente. Por tanto, desde un punto de vista formal, las reacciones de reducción de óxidos de hierro (III) deberían generar como producto final magnetita. Mientras que la oxidación de la magnetita a óxidos de hierro (III) sería la única reacción de oxidación posible.

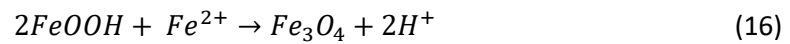
A continuación, se describen las reacciones de reducción y oxidación de distintos óxidos de hierro desde un enfoque más próximo al campo de la corrosión atmosférica que a las transformaciones sintéticas realizadas en laboratorio.

### 1. Reducción de la lepidocrocita

La lepidocrocita es un potencial reactivo catódico, siendo posible su reducción a hierro (II) formando una fase descrita como lepidocrocita reducida [57] a través de la siguiente reacción (15):



Además, la lepidocrocita puede reducirse a magnetita. Tamaura et al. [96] indicaron, a partir de estudios de síntesis en laboratorio, que para la oxidación directa en esta reacción era necesaria la presencia de iones  $Fe^{2+}$ , así como de un medio alcalino para desplazar la siguiente reacción hacia la derecha (16):



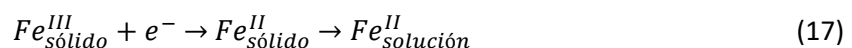
## 2. Reducción de la akaganeita

Nishimura et al. [97], a través de ensayos de DRX, caracterizaron la composición de la herrumbre durante ciclos de humectación y secado en presencia de NaCl. Plantearon indirectamente la reducción de la akaganeita a magnetita: una vez formada la akaganeita, esta se reducía a óxido de hierro amorfo, que a su vez podía continuar reduciéndose a magnetita. Dado que el contenido de magnetita en la herrumbre era escaso, presumieron que la akaganeita se regeneraba nuevamente durante la etapa de secado.

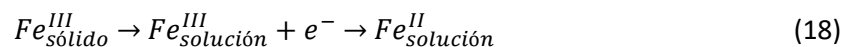
## 3. Reducción de la ferrihidrita

Aunque se ha demostrado la elevada reactividad de la ferrihidrita, siendo uno de los constituyentes de la herrumbre con mayor facilidad de reducción, la naturaleza de los productos reducidos no ha sido foco de atención para su investigación. De ahí que existan lagunas acerca del conocimiento del mecanismo de reducción de la ferrihidrita [98]. Aun así, existen las siguientes alternativas concordantes con lo indicado en la Tabla 7:

- I. Reducción en estado sólido seguida de una disolución (17):



- II. Disolución seguida de reducción (18):



## 4. Oxidación de la magnetita

La magnetita se oxida con relativa facilidad a maghemita en estado sólido debido a la presencia del oxígeno del aire. Ambas fases son isoestructurales, lo que facilita la oxidación manteniendo la estructura cristalina de partida de la magnetita. Se trata de una transformación topotáctica, en la que la fase inicial y final comparten tipo de empaquetamiento con semejantes parámetros de red.

Los iones  $\text{Fe}^{2+}$ , localizados en huecos octaédricos de la estructura de la magnetita, son oxidados a iones  $\text{Fe}^{3+}$  generando vacantes catiónicas para mantener la neutralidad eléctrica, dando lugar a la fase maghemita (19).



No obstante, dado que este tipo de transformaciones requiere de cierta movilidad atómica, su cinética de transformación a temperatura ambiente podría ser lenta. Además, a temperaturas elevadas ( $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ) se activa la transformación de magnetita a hematita [88].

## 5.2. Transformaciones en disolución

Cuando no existe una relación estructural entre la fase inicial precursora y la fase final, la transformación implica inevitablemente la disolución del precursor y la precipitación de la fase final. La transformación se considera reconstructiva, ya que la estructura de la fase inicial se descompone por completo al disolverse, precipitando una nueva fase con estructura diferente desde la disolución. A diferencia de la transformación en estado sólido, el proceso de reconstrucción es impulsado por un gradiente de energía, y depende de la solubilidad y la velocidad de disolución del precursor. Ya que la corrosión atmosférica se establece en vía húmeda y a temperaturas en las que se mantiene la estabilidad de la película de humedad, las transformaciones en disolución serán las predominantes.

### 1. Lepidocrocita $\rightarrow$ goetita

La transformación de lepidocrocita a goetita está facilitada en disoluciones ácidas de sulfato de hierro (II). La presencia de cationes  $\text{Fe}^{2+}$  interviene en el mecanismo de transformación, favoreciendo la disolución de la lepidocrocita.

En medios alcalinos, la lepidocrocita también experimenta el mismo proceso de transformación, es decir, disolución y precipitación de goetita. Durante la etapa de disolución, la lepidocrocita libera especies solubles de  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  a partir de las cuales se produce la nucleación de goetita. Este proceso de nucleación está favorecido por la temperatura. No obstante, cuando esta es superior a  $80^\circ\text{C}$ , se puede favorecer la transformación de lepidocrocita a hematita. Se trata de una transformación con un mecanismo distinto al proceso de disolución y precipitación, probablemente la lepidocrocita experimenta una deshidroxilación en su transformación a goetita [88].



## 2. Akaganeita → goetita – hematita

Se ha observado que durante la síntesis de akaganeita en medio ácido, formada a partir de la hidrólisis de  $\text{FeCl}_3$ , la akaganeita se transforma a goetita o hematita si se agrega a la disolución sobresaturada una semilla de estas fases que facilite su nucleación. Ambas transformaciones se producen por un mecanismo de disolución y precipitación.

En condiciones básicas, también se produce la transformación de akaganeita en goetita o hematita. Sin embargo, no está demostrado que el mecanismo de transformación en hematita sea el de disolución y precipitación [88].

## 3. Ferrihidrita → goetita – hematita

La ferrihidrita mayoritariamente actúa como precursora para la formación de goetita y hematita, ya que ambas fases son termodinámicamente más estables. Se trata de dos reacciones competitivas puesto que las condiciones de formación de una desfavorecen la formación de la otra. Sin embargo, como hemos comentado anteriormente, la hematita no suele ser un producto de corrosión atmosférico abundante. Se debe a que, a diferencia de la formación de goetita, su mecanismo de formación no procede de una disolución previa de ferrihidrita, sino de un conjunto de procesos de agregación, deshidratación y reestructuración activados por la temperatura.

La formación de goetita está condicionada, por tanto, a la disolución previa de ferrihidrita, la cual depende fundamentalmente del pH y la temperatura. La solubilidad de la ferrihidrita en disolución acuosa es muy baja a pH en torno a la neutralidad (7-8). A medida que el pH varía en cualquiera de las direcciones (ácida o básica), la transformación en goetita aumenta. Sin embargo, el mecanismo de formación de hematita toma nuevamente el control a  $\text{pH} < 4$  y  $> 14$ . En cuanto a la temperatura, dado que facilita el proceso de deshidratación, favorece el mecanismo de formación de la hematita.

Una vez disuelta la ferrihidrita en el medio acuoso, el proceso de cristalización de la goetita requiere de pequeñas unidades solubles que van perdiendo su carga a medida que se incorporan al cristal en crecimiento. Se cree que la unidad soluble en medio ácido es el catión  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , mientras que en medio alcalino sería el anión  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ .

Por otro lado, la presencia de iones y cationes externos generalmente disminuye la tasa de transformación de la ferrihidrita y, en ocasiones, puede generar cambios en la composición del producto final. Una excepción es el efecto del catión  $\text{Fe}^{2+}$ , el cual acelera la transformación de ferrihidrita a goetita. A pH 6.5 la tasa de transformación es máxima, debido a la máxima

adsorción de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre la ferrihidrita. A pH menor, la adsorción disminuye debido a la carga positiva adquirida por la ferrihidrita. De igual manera, la adsorción disminuye en medio alcalino, ya que el catión  $\text{Fe}^{2+}$  se encuentra desactivo por su elevada hidroxilación. Se cree que el efecto del catión  $\text{Fe}^{2+}$  en la promoción de la formación de goetita se debe a su habilidad para promover la disolución reductora de la ferrihidrita [88].

## 6. Criterios de evaluación de la herrumbre

### 6.1. Índice de protección

Uno de los criterios utilizados para evaluar el grado de protección que la herrumbre ejerce sobre acero patinable se basa en cuantificar la composición de la herrumbre mediante DRX [16]. Lo ideal sería realizar la cuantificación una vez que la herrumbre haya adquirido el estado estacionario, dado que a tiempos inferiores la herrumbre aún podría evolucionar hacia un estado más protector.

Yamashita et al. [38] observaron en estudios a partir de atmósferas rurales e industriales que, a medida que la tasa de corrosión de acero patinable disminuía con el tiempo de exposición, se producía un incremento progresivo de goetita en la herrumbre a expensas de la fase lepidocrocita. Designaron que una relación de las fracciones de masa de goetita/lepidocrocita ( $\alpha/\gamma$ ) mayor de dos [99] era condición necesaria para la formación de herrumbre protectora. Por tanto,  $\alpha/\gamma$  puede utilizarse como indicador para evaluar el carácter protector de la capa de herrumbre.

Posteriormente, Kamimura et al. señalaron que el criterio de protección anterior no sería conveniente para atmósferas marinas, especialmente para aquellas con velocidades de depósito de NaCl superiores a 20 mg/m<sup>2</sup>d [100]. En esas condiciones, la herrumbre formada no solamente contiene lepidocrocita y goetita, sino también importantes cantidades de akaganeita ( $\beta$ ) y espinela (S), la cual incluye las fases magnetita y maghemita. De ahí que plantearan un nuevo índice que tuviera en cuenta la contribución de los constituyentes adicionales de la herrumbre (20). Observaron experimentalmente que la tasa de corrosión de acero patinable en atmósferas marinas disminuía a medida que aumentaba la relación en masa  $\alpha/\gamma^*$ , donde  $\gamma^*$  representa la suma de las fracciones en masa de lepidocrocita ( $\gamma$ ), akaganeita ( $\beta$ ) y espinela (S)

$$\alpha/\gamma^* = \alpha/\gamma + \beta + S \quad (20)$$

Consideraron que la herrumbre mostraba un comportamiento protector cuando  $\alpha/\gamma^*$  era superior a 1, ya que la tasa de corrosión del acero patinable era lo suficientemente baja, no excediéndose de 10  $\mu\text{m/año}$ . Por tanto,  $\alpha/\gamma^*$  también puede ser utilizado para evaluar el grado de protección de herrumbres formadas en atmósferas marinas.

Posteriormente, Hara et al. complementaron el índice anterior propuesto por Kamimura para situaciones en las que  $\alpha/\gamma^*$  era menor de uno (21) [101]. Se debe a que no encontraron una buena correlación entre la tasa de corrosión de acero patinable y el índice  $\alpha/\gamma^*$  en tales situaciones. Por ello, plantearon un nuevo enfoque que genera un nuevo índice de habilidad protectora en el que evaluaron la actividad de la herrumbre en lugar de la protección de la misma, diferenciando a los constituyentes que presentan mayor actividad dentro del parámetro  $\gamma^*$ . En atmósferas marinas, estimaron que no todos los constituyentes de la herrumbre son igualmente activos o perniciosos. La akaganeita incrementa la tasa de corrosión debido a la facilidad de reducción en óxidos de hierro tipo espinela que, al poseer una elevada conductividad electrónica, también incrementan la tasa de corrosión. Por ello propusieron el siguiente índice de protección:

$$(\beta + S)/\gamma^* \quad (21)$$

En definitiva, se trata de usar simultáneamente dos índices para evaluar el efecto protector de la herrumbre formada en cualquier tipo de atmósfera. Las conclusiones a las que llegaron fueron las siguientes:

- 1) Si  $\alpha/\gamma^* > 1$ , la tasa de corrosión del acero patinable no excede de 10  $\mu\text{m/año}$  (herrumbre protectora).
- 2) Si  $\alpha/\gamma^* < 1$ , la tasa de corrosión del acero patinable debe ser evaluada a partir del índice propuesto por Hara et al.  $(\beta + S)/\gamma^*$ .
  - Si  $(\beta + S)/\gamma^* < 0.50$ , la tasa de corrosión del acero patinable no supera las 10  $\mu\text{m/año}$  (herrumbre inactiva protectora).
  - Si  $(\beta + S)/\gamma^* > 0.50$ , la tasa de corrosión del acero patinable es superior a 10  $\mu\text{m/año}$  (herrumbre activa no protectora).

Finalmente, Dillmann et al. [102] propusieron un nuevo índice obtenido a partir de hierro arqueológico expuesto a atmósferas interiores (22):

$$\alpha^*/\gamma^* = \alpha + M/\gamma + \beta \quad (22)$$

A diferencia de los anteriores índices de protección, en este índice se diferencia la fase magnetita (M) respecto a la espinela (magnetita o maghemita).

En cuanto al índice de protección  $\alpha^*/\gamma^*$ , consideran que la magnetita, a pesar de ser una fase conductora presenta, al igual que la goetita, elevada estabilidad termodinámica. A estas dos fases se debería el comportamiento protector de la herrumbre. Por tanto, afirman que cuanto más haya envejecido la herrumbre (> 100 años), mayor será la proporción  $\alpha^*/\gamma^*$ .

## 6.2. Métodos electroquímicos

### 6.2.1. Medidas de potencial

Se basa fundamentalmente en la información obtenida a partir del diagrama de Pourbaix para el hierro en soluciones acuosas aireadas. En tales condiciones, el hierro puede encontrarse en estado activo o pasivo. La diferencia la marcaría el potencial de electrodo, cuyo valor es bajo en estado activo y elevado en estado pasivo. Por tanto, la herrumbre resulta más protectora cuanto mayor sea el potencial de electrodo del acero.

En 1966, Pourbaix desarrolló un dispositivo que simulaba de manera acelerada la corrosión atmosférica mediante ciclos alternos de humectación y secado. Además, permitía realizar el seguimiento del potencial de electrodo del material ensayado [103]. Indicó que la condición protectora de la herrumbre se establecía a partir de potenciales de electrodo en torno a +0.10 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno (EEH). Sin embargo, el acero al carbono o aceros patinables con herrumbres no protectoras mostraban valores de potencial negativos, -0.10 V<sub>EEH</sub>.

Kashima et al.[104] también evaluaron el efecto protector de la capa de herrumbre mediante medidas de potencial de electrodo. Sin embargo, estas herrumbres no procedían de ensayos acelerados, sino de la exposición de un acero patinable a una atmósfera industrial durante distintos intervalos de tiempo (0.5-30 años). Encontraron que el potencial de electrodo del acero patinable se ennoblecía con el tiempo de exposición y que, para herrumbres protectoras formadas tras años de exposición atmosférica, el potencial de electrodo era superior a -0.30 V<sub>ESC</sub> (electrodo saturado de calomelanos) o -0.05 V<sub>EEH</sub>. Por el contrario, el potencial de electrodo del acero al carbono en similares condiciones de exposición era menos noble, en torno a -0.45 V<sub>ESC</sub> (-0.20 V<sub>EEH</sub>). Por tanto, el potencial de electrodo puede ser un indicador del comportamiento protector de la herrumbre.

Por otro lado, correlacionaron el potencial de electrodo con la composición de la herrumbre. A medida que incrementa el contenido de goetita durante la exposición atmosférica, el potencial de electrodo se ennoblesce, con lo que sugirieron que dependía de la composición de la herrumbre. Para ello, correlacionaron el potencial de electrodo con la proporción  $\alpha/\gamma^*$  de la composición de las herrumbres. Para valores de  $\alpha/\gamma^* > 2$ , el potencial de electrodo era superior  $-0.30 \text{ V}_{\text{ESC}}$  (Figura 10). Concluyeron que al igual que la proporción  $\alpha/\gamma^*$ , el potencial de electrodo podía ser usado para evaluar la condición protectora de herrumbres formadas sobre acero patinable.

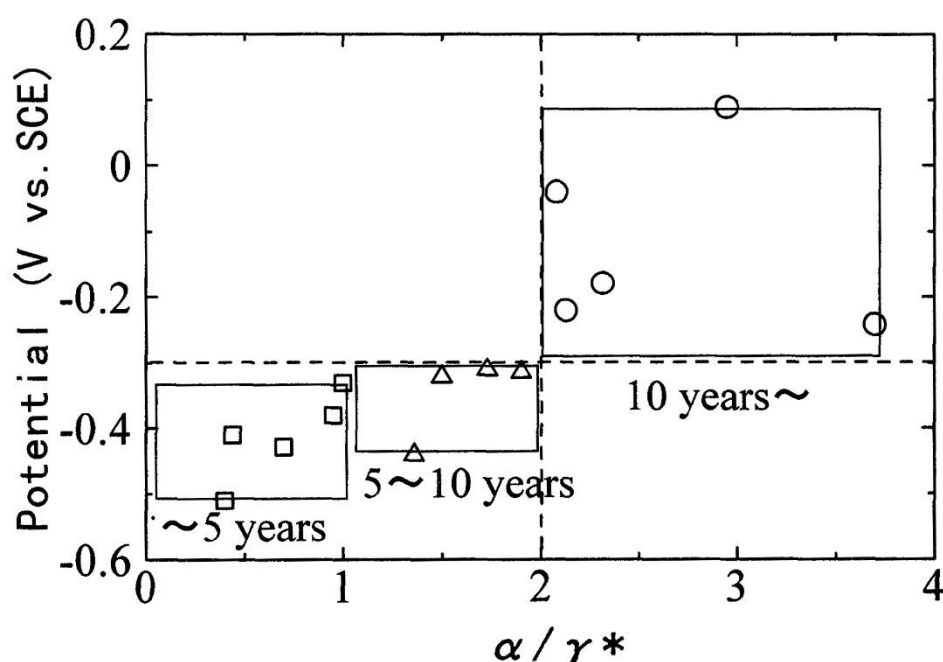


Figura 10. Relación entre el índice de protección  $\alpha/\gamma^*$  con el tiempo de exposición y el potencial del acero patinable. Fuente: [104]

### 6.2.2. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Kihira et al. desarrollaron un equipo portátil que realizaba medidas simultáneas de EIS y corrientes armónicas [105]. En este estudio identificaron parámetros eléctricos de la herrumbre que permitieran cuantificar su comportamiento protector. Para ello, evaluaron herrumbres formadas sobre diferentes aceros patinables expuestos durante 13 años a una atmósfera semindustrial. Asignaron la impedancia obtenida en el rango de frecuencias de 100 mHz a 1 KHz a la resistencia iónica de la herrumbre. Además, comprobaron que existía una excelente correlación entre la tasa de corrosión y el valor de la resistencia eléctrica de la herrumbre. De tal forma que, cuanto mayor era esta resistencia, menor era la tasa de corrosión.

Una vez asignado el parámetro eléctrico que permitía la evaluación del comportamiento protector de la herrumbre, fijaron el valor mínimo que la resistencia de la misma debía tener para ser considerada protectora, es decir, 1 k $\Omega$ . Para ello, generaron una amplia base de datos de herrumbres de acero patinable de las que disponían información de la resistencia eléctrica, del espesor y de las características protectoras obtenidas mediante técnicas de caracterización. Establecieron de manera general tres categorías de herrumbre:

1. Inicial: suele formarse en las etapas iniciales de exposición atmosférica o bien tras largos periodos de exposición en atmósferas de moderada corrosividad. Su espesor suele ser inferior a 270  $\mu\text{m}$ .
2. Protectora: se trata de la herrumbre ideal de los aceros patinables, es decir, una herrumbre estratificada composicionalmente y con un espesor comprendido normalmente entre 40 y 380  $\mu\text{m}$ .
3. Anómala: herrumbre muy porosa, agrietada y heterogénea con abundante magnetita y espesores superiores a 270  $\mu\text{m}$ . Suele formarse cuando el tiempo de humectación es elevado o existen depósitos salinos.

La Figura 11 resume la clasificación cuantitativa de las diferentes categorías de herrumbre en función de la resistencia eléctrica y del espesor de la herrumbre.

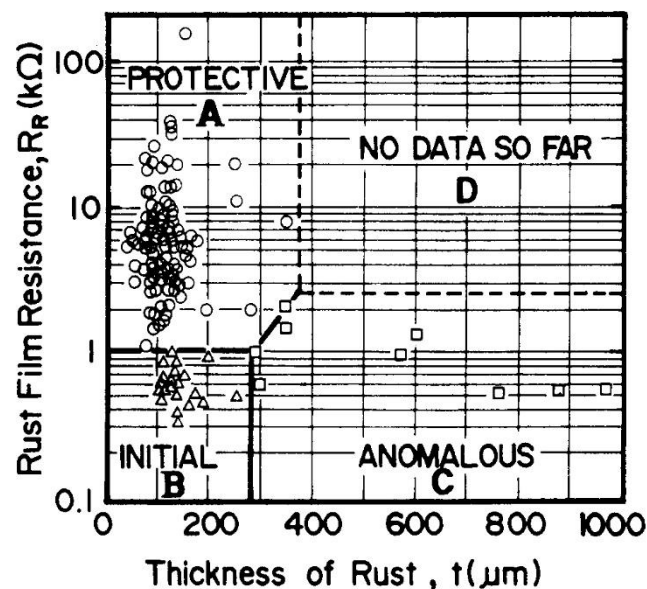


Figura 11. Clasificación cuantitativa de la herrumbre de acero patinable basada en medidas de resistencia eléctrica y espesor. Fuente: [105]

Se puede observar que un mayor espesor no implica una mayor resistencia eléctrica y, por tanto, un mayor comportamiento protector de la herrumbre sobre el acero patinable.

### 6.3. Tasa de corrosión

El valor de la tasa de corrosión del acero patinable es otro indicador que se puede utilizar para establecer de manera indirecta el comportamiento protector de la herrumbre. Se trata de asumir o tolerar una tasa de corrosión en el material lo suficientemente baja para que permita su uso sin necesidad de aplicar recubrimientos de pintura [4].

Larrabe y Coburn [8] sugirieron en 1962 que una pérdida de espesor promedio de acero de 25 a 75  $\mu\text{m}$  durante 15 años de exposición atmosférica (1.7–5  $\mu\text{m/año}$ ) reduciría las etapas de mantenimiento y permitiría evitar la aplicación de recubrimientos de pintura. En Japón, establecieron que el acero patinable puede ser usado para la fabricación de puentes siempre y cuando la tasa de corrosión sea  $\leq 6 \mu\text{m/año}$ , obtenida como promedio durante 50 años [106]. Actualmente, este criterio es incluso más exigente; en Japón consideran apropiado el uso de acero patinable convencional en la fabricación de puentes cuando la tasa de corrosión es  $\leq 5 \mu\text{m/año}$  durante al menos 100 años de exposición [107]. Por otro lado, Cook [108] considera aceptable una tasa de corrosión máxima de acero patinable de 120  $\mu\text{m}$  durante 20 años de exposición atmosférica, es decir, nuevamente 6  $\mu\text{m/año}$ . Por tanto, parece que existe cierto consenso en cuanto a que la tasa de corrosión permisible de un acero patinable expuesto a la atmósfera no debe superar 6  $\mu\text{m/año}$  en estado estacionario. De hecho, este límite máximo de corrosión es el que se ha utilizado para establecer los factores climáticos y de contaminación ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_2$ ) que un acero patinable sería capaz de tolerar, conservando su comportamiento protector [4].

Cabría señalar que estos criterios están basados en consideraciones de eficiencia económica a partir de la relación coste/beneficio, considerando la vida útil de las estructuras y los costes de mantenimiento asociados. Su aplicación estricta en el campo de la conservación del patrimonio cultural no sería posible ya que los bienes culturales tienen una vida útil indefinida, y las valoraciones del beneficio están asociados a otros aspectos que no son estrictamente económicos. No obstante, los criterios de evaluación proporcionan valores útiles para estimar si la herrumbre se ha formado en condiciones óptimas para el desarrollo de su efecto protector.





# Objetivos



El uso de aceros patinables en escultura requiere de un enfoque científico y específico para esta aplicación concreta del material. Los estudios previos de acero patinable en ciencia e ingeniería de materiales no atienden a las necesidades particulares de patrimonio cultural como pueden ser la estética, el concepto creativo del artista o los criterios de intervención en restauración.

Algunos de los problemas en la conservación de acero patinable en escultura contemporánea, como son la ubicación y el efecto de las condiciones ambientales (humedad relativa, temperatura, contaminación etc.) o la geometría de las obras, pueden abordarse desde la bibliografía científica ya existente, ya que únicamente se deberían seguir los protocolos y las recomendaciones ya descritas.

El problema más particular del uso de acero patinable en escultura contemporánea es la aplicación de ácidos y sales sobre la superficie del mismo. Esta es una práctica habitual entre escultores y herreros para acelerar el proceso corrosivo de aparición de la herrumbre y así obtener sus vivos colores en muy poco tiempo. Sin embargo, el uso de tratamientos acelerados de patinado no está descrito en la bibliografía y, debido al impacto que pudieran tener en el proceso de corrosión, y por tanto en la conservación de la obra, es necesario realizar un estudio científico exhaustivo sobre el tema.

De este modo, el objetivo principal de la tesis es estudiar la formación inicial de pátinas generadas de manera acelerada sobre acero patinable y la evolución que se produce en las mismas tras dos años de exposición atmosférica en el ambiente urbano de Madrid, con el fin de establecer criterios de evaluación para confirmar o refutar la hipótesis de partida: los tratamientos acelerados de patinado sobre acero patinable pueden tener un efecto negativo en la conservación de las obras de arte realizadas en este material.

Para alcanzar este objetivo general, se han abordado así mismo los siguientes objetivos transversales:

- Determinar si los tratamientos acelerados de patinado tienen influencia en el mecanismo de corrosión atmosférica.
- Estudiar si los tratamientos acelerados de patinado conducen específicamente a la formación mayoritaria de diferentes oxihidróxidos de hierro.
- Indicar el alcance o la idoneidad de las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de herrumbres.
- Establecer diferencias y similitudes entre las herrumbres generadas por los distintos tratamientos acelerados de patinado respecto a la herrumbre generada exclusivamente por el mecanismo de corrosión atmosférica.

## Objetivos

Por otro lado, puesto que la finalidad de la aplicación de tratamientos acelerados de patinado, tanto en arte como en arquitectura, es la obtención de los vivos colores de la herrumbre, se ha de tener en cuenta la influencia de los diferentes tratamientos en la estética de las obras.

Mediante la combinación de medidas realizadas tanto en laboratorio como en obra real situada en museos, se pretende validar un sistema de análisis electroquímico *in situ* aplicado sobre acero patinable utilizando un dispositivo innovador para realizar medidas electroquímicas sobre acero patinable. Este dispositivo se pretende utilizar para establecer un método de medida *in situ* del patrimonio cultural metálico.

De este modo, se procura establecer un puente entre la conservación de arte contemporáneo y la ciencia e ingeniería de los materiales, evaluando el riesgo que conlleva la aplicación de tratamientos acelerados de corrosión con respecto a la conservación de las obras escultóricas.

# Procedimiento experimental



El procedimiento experimental se ha llevado a cabo teniendo en cuenta la experiencia de los escultores y herreros en el uso de acero patinable como material escultórico realizando entrevistas para, de este modo, preparar probetas de acero patinable en condiciones lo más parecidas posibles a las obras reales. Tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado, las probetas ya patinadas se han expuesto a la atmósfera de Madrid. Estas probetas se han ido recogiendo en tiempos concretos de exposición atmosférica, y se ha procedido a su caracterizado atendiendo al paso del tiempo. Las técnicas de análisis utilizadas para este estudio se han escogido teniendo en cuenta la información que se deseaba obtener en cada caso. La Figura 12 ilustra el esquema de la organización que se ha seguido en el procedimiento experimental.

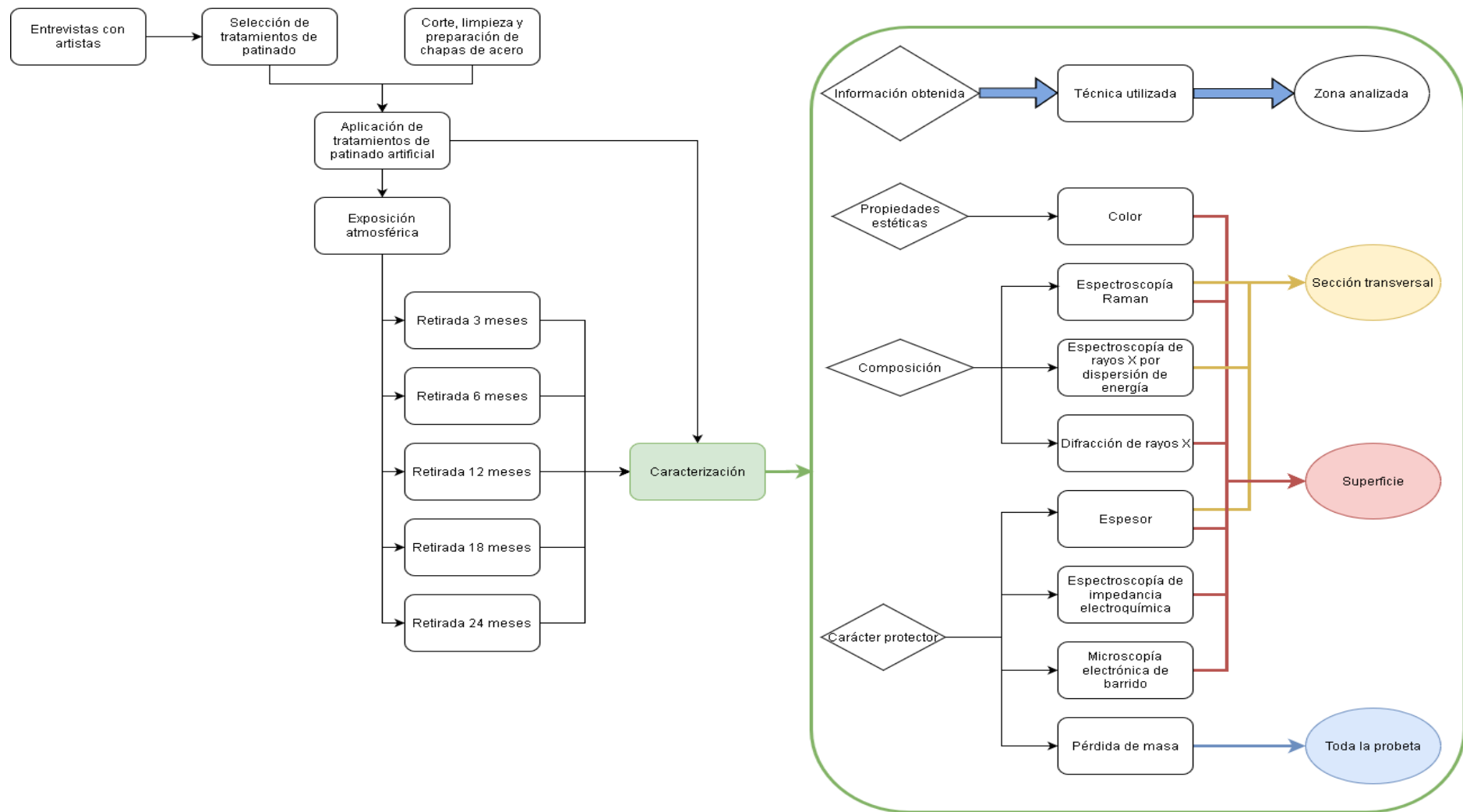


Figura 12. Esquema del procedimiento experimental llevado a cabo para el estudio de las herrumbres generadas por tratamientos acelerados de patinado



## 1. Material utilizado

De los aceros patinables, los más comunes son los equivalentes al Cor-ten de tipo A y B. Se ha elegido un acero tipo B ya que parece ser el tipo de acero más utilizado por los escultores. La composición química del acero base se obtuvo mediante espectroscopía de emisión atómica con un equipo SPECTROMAXx; el contenido en azufre y carbono se obtuvo por combustión de 5 g de viruta del acero y por determinación de absorción de infrarrojo en un horno de inducción con un equipo Leco modelo CS230. La Tabla 8 muestra los resultados de la composición de los elementos aleantes que conforman el acero patinable de estudio.

Tabla 8. Composición química en % de los elementos aleantes del acero patinable utilizado

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al
%	0.091	0.60	0.42	0.109	0.0123	0.302	0.807	0.181	0.025

## 2. Entrevistas con artistas y selección de tratamiento de patinado

Puesto que no existen estudios sistemáticos acerca de los tratamientos de patinado artificial, tampoco resulta fácil encontrar documentación acerca de los procesos de patinado. Por este motivo, se ha consultado a escultores, herreros y fundiciones que realizan este tipo de tratamientos para conocer de primera mano su experiencia, los métodos que aplican y los problemas a los que se enfrentan.

Se ha obtenido información de un total de 17 profesionales a los que se realizaron cuestionarios por correo electrónico, conversación telefónica o en visitas a sus talleres. Las preguntas que se plantearon respecto a los tratamientos de patinado eran las siguientes:

- ¿Realiza tratamientos previos de oxidación sobre el acero Cor-ten? En caso afirmativo, ¿qué tratamientos realiza?
- Las obras que realiza en este material ¿se encuentran generalmente en interior o exterior? En caso de encontrarse en exterior, ¿diría que se encuentra en ambiente rural, urbano o marino?

De las respuestas obtenidas se observa que el proceso de patinado es una parte más del proceso artístico, los escultores han investigado y probado métodos distintos para obtener resultados acordes a su estética en cuanto a los colores y texturas del material. Mediante esta investigación,

cada escultor ha ido desarrollando y perfeccionando su propio método basado en las propiedades estéticas que desea obtener. Una de las entrevistas con la escultora Adriana Veyrat Janés fue grabada en vídeo para realizar un pequeño montaje, esta entrevista fue incluida en el trabajo presentado en la Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo del Museo Reina Sofía en 2017 [109] y se puede encontrar en el enlace <https://vimeo.com/439575367/e24b2220a3>.

Una dificultad que se encontró al realizar las entrevistas es que cada escultor tiene su propio método personal, con lo que resultaba complicado unificar los aspectos en común. La información más difícil de obtener fue la de las concentraciones de los compuestos químicos utilizadas en los tratamientos, ya que son métodos muy empíricos y personales a base de ensayo y error hasta llegar al resultado estético deseado. Además, en el caso de empresas o fundiciones, son reacios a contar los métodos que utilizan, ya que forma parte de su secreto profesional. No obstante, los compuestos químicos utilizados se basan en todos los casos en nitratos, sulfatos y cloruros, todos ellos aniones agresivos para el acero. Estos compuestos se diluyen en agua en torno a las siguientes concentraciones:

- $\text{FeCl}_3$ : 15-40%
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ : 40-60%
- $\text{H}_2\text{O}_2$ : aplicado directamente como producto comercial (33%)
- $\text{HCl}$ : 10% diluido del producto comercial (37%)
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 10-20%
- $\text{HNO}_3$ : no se obtuvieron datos respecto a la concentración

Todos los profesionales consultados eran conscientes de la agresividad de los tratamientos y les preocupaba que un avance excesivo de la corrosión pudiera dañar el material y comprometiera su conservación. Por este motivo, todos ellos, tras la aplicación de los productos, lavaban con abundante agua la superficie del acero patinable para eliminar los restos de ácidos y sales que pudieran quedar.

Para realizar un estudio sistemático se llegó a la conclusión de que era necesario unificar los criterios de aplicación de los tratamientos de patinado acelerado. A partir de los datos obtenidos en las entrevistas, se decidió aplicar sales con una concentración del 40% y ácidos al 10%. Además, se incluyeron otros dos tratamientos para explorar nuevas vías de patinado.

Uno de los compuestos seleccionados fue ácido acético diluido al 10%; este compuesto es muy utilizado para simular vetas en adornos de piezas de acero al carbono. El otro compuesto que decidió incluirse fue bisulfito sódico, ya que disoluciones de este compuesto [110] son

habitualmente empleadas en ensayos acelerados de corrosión atmosférica para simular atmósferas urbanas poco contaminadas [111, 112]. La concentración habitual de bisulfito sódico como electrolito es de 0.01M [111], en este caso, para unificar criterios, se ha decidido utilizar la concentración de 10% como la de los ácidos. La Tabla 9 muestra los diferentes tratamientos de patinado que finalmente se aplicaron sobre el acero patinable.

Tabla 9. Concentraciones de los tratamientos acelerados de patinado seleccionados

Compuesto	Concentración	Molaridad
$\text{FeCl}_3$	40%	1.47
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	40%	0.99
$\text{H}_2\text{SO}_4$	10%	1.87
HCl	10% (sobre 37%)	1.01
$\text{HNO}_3$	10% (sobre 69%)	1.09
$\text{H}_2\text{O}_2$	33%	9.70
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	10%	1.74
$\text{NaHSO}_3$	10%	1.42

### 3. Corte, limpieza y preparación de muestras

El proveedor del material proporciona el acero patinable en chapas de gran tamaño, por lo que se cortaron con las dimensiones de 11 x 6 cm con una cizalla en el taller mecánico del CENIM.

Las chapas comerciales de acero tienen una capa de productos de corrosión causada por el laminado en caliente denominada comúnmente calamina. Antes de aplicar los tratamientos de patinado, esta capa se retiró con un método de chorreado a presión de corindón blanco con número FEPA 46 (tamaño medio de partícula 297-420  $\mu\text{m}$ ). Se realizaron dos pasadas con la máquina de chorreado hasta dejar la superficie en un estado A Sa 3 según la norma sueca SIS 05 5900 (metal blanco sin resto de contaminante).

Con el fin de disolver contaminantes orgánicos e inorgánicos se llevó a cabo un proceso de limpieza en un baño de ultrasonidos. Se introdujeron las probetas en agua destilada, etanol y acetona sucesivamente permaneciendo un minuto en cada uno de los líquidos de limpieza. Posteriormente se secaron con un aparato de aire caliente hasta eliminar todos los restos de humedad.

## **4. Aplicación de tratamientos de patinado artificial**

Los tratamientos se aplicaron directamente con un pincel del ancho de la probeta. Primero se aplicó el tratamiento sobre el anverso (la cara de la probeta que iba a estar expuesta hacia el cielo) y una vez que estaba seco se aplicó en el reverso (la cara de la probeta expuesta hacia el suelo).

Una vez aplicado el correspondiente tratamiento en todas las probetas, estas fueron montadas en interior en los bastidores de exposición para realizar el proceso de limpieza. Se realizaron cinco ciclos de limpieza en los que se aplicó abundante agua destilada con un pulverizador y se dejaron secar en el bastidor orientadas a 45° durante 24 horas (Figura 13). Los tres primeros ciclos de lavado de las probetas fueron muy abundantes para limpiar en profundidad la superficie de los residuos químicos que pudieran quedar, especialmente en el caso de  $\text{FeCl}_3$  y de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Aun así, se decidió realizar otros dos lavados para asegurar que no quedaban restos químicos en la superficie.



Figura 13. Imagen del bastidor durante el proceso de lavado para la eliminación de restos químicos de los tratamientos acelerados de patinado

## **5. Exposición atmosférica**

Los ensayos atmosféricos requieren de mucho tiempo, lo cual suele ser un problema para la realización de proyectos de corto o medio plazo, como ocurre en la realización de una tesis doctoral. Por este motivo se planteó la posibilidad de realizar ensayos acelerados en lugar de ensayos de exposición atmosférica, y así obtener una mayor cantidad de datos en menos tiempo. Sin embargo, se ha considerado que, para obtener datos reales de corrosión en ambientes naturales, el método más importante para la investigación es la exposición

atmosférica [1]. Por este motivo se decidió hacer el proyecto más ambicioso y preparar una cantidad de muestras suficientes como para que se puedan seguir analizando a largo plazo. Se prepararon un total de 278 probetas de acero con la perspectiva de que puedan seguir analizándose durante al menos quince años, 30 probetas de cada tratamiento acelerados de patinado y 38 sin ningún tratamiento químico para analizar como herrumbre natural de referencia.

Las muestras expuestas a la atmósfera deben estar emplazadas siguiendo unos criterios de ángulo, orientación y geometría. Las condiciones ambientales, como el tiempo de humectación y secado o los contaminantes, tienen gran influencia en el proceso de corrosión.

Siguiendo las recomendaciones de Morcillo et al. [70] y la norma ASTM G50 las muestras se expusieron en el tejado del CENIM (Madrid), en una superficie despejada sin maleza alrededor y sin zonas a cubierto.

Para este fin, se construyeron manualmente dos bastidores a partir de barras de acero con ángulo ranurado. Las probetas fueron fijadas en el bastidor mediante aisladores eléctricos para evitar posible corrosión galvánica. Las condiciones de exposición fueron de orientación sur y un ángulo de inclinación de 45°, de este modo se facilitaba el proceso de secado. Las probetas fueron posicionadas con un espaciado suficiente para impedir escorrentías entre ellas.

## **5.1. Descripción de la atmósfera**

La atmósfera a la que se han expuesto las probetas de acero patinable ha sido previamente catalogada como C2 [10] de acuerdo a la norma ISO9223, cuya evaluación ha sido realizada a partir del dato de corrosión de acero al carbono durante el primer año de exposición. Se trata de una atmósfera urbana con niveles bajos de SO<sub>2</sub> (0.80 mg/m<sup>2</sup>·d) [10].

Los datos proporcionados por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) indican que se trata de un clima seco y templado (Figura 14). El parámetro *tiempo de humectación* es de gran importancia en corrosión atmosférica, se define por la norma ISO 9223 como el número de horas por año en el que la humedad relativa es mayor del 80% y la temperatura supera los 0 °C. Finalmente, las muestras se expusieron en los bastidores el 21 de marzo de 2017 (Figura 15).

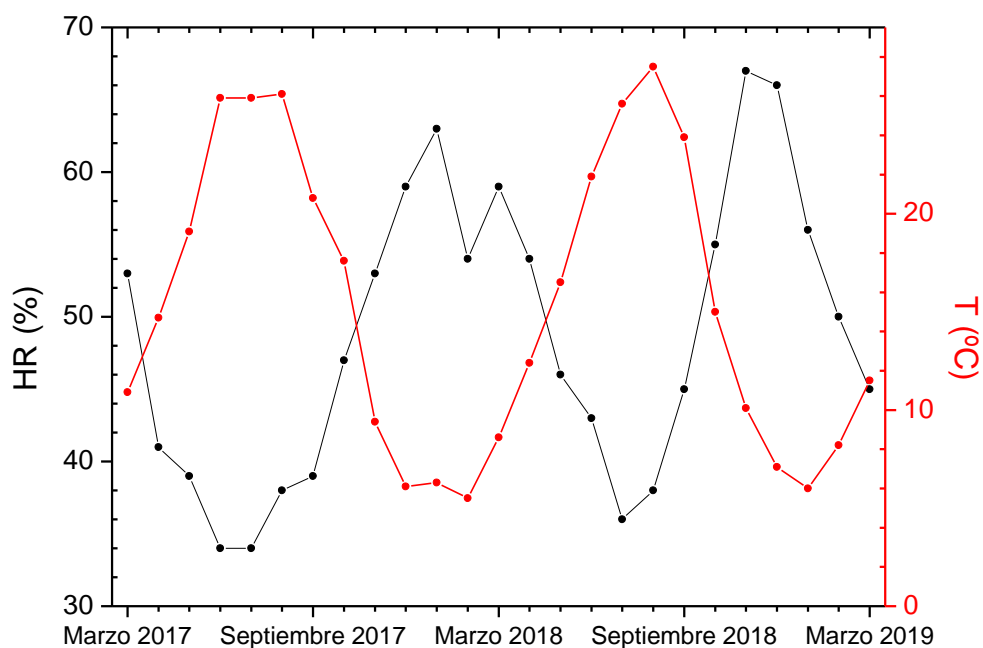


Figura 14. Humedad relativa y temperatura de la atmósfera de Madrid durante el tiempo de realización del ensayo de exposición atmosférica

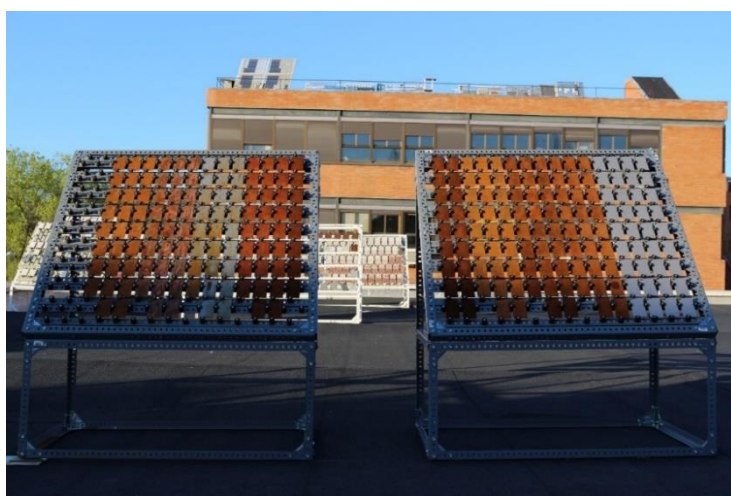


Figura 15. Imagen de los bastidores montados con las todas las probetas (con tratamiento acelerado y sin tratamiento) para su exposición atmosférica

Para conocer el proceso de corrosión y poder evaluar los tratamientos, se retiró un número de probetas cada cierto tiempo y se caracterizaron por distintas técnicas. Con estos análisis se quería conocer la evolución de la herrumbre con el paso del tiempo, y así comparar entre sí los distintos tratamientos acelerados de patinado. Las técnicas de análisis utilizadas en cada tiempo de retirada de probetas se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Técnicas de análisis utilizadas para cada tiempo de retirada

Técnica	Localización	Tiempo (meses)				
		0	3	6	12	24
Raman	Superficie	✓	✓	✓	✓	✓
	Sección transversal	✓			✓	
DRX	Superficie	✓			✓	✓
EIS	Superficie	✓			✓	
Colorimetría	Superficie	✓	✓	✓	✓	✓
Espesor	Superficie	✓	✓	✓	✓	✓
	Sección transversal	✓			✓	
Pérdida de espesor	Toda la probeta	✓			✓	✓
SEM	Superficie	✓			✓	
EDS	Sección transversal				✓	

## 6. Técnicas de análisis utilizadas en la caracterización

### 6.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía es el estudio de la absorción o emisión de radiación electromagnética por átomos y moléculas, en la que se registra la transición entre dos niveles energéticos a una frecuencia determinada (o número de onda en espectroscopía). Al registrar los números de onda se puede hacer un espectro característico de cada compuesto.

Dentro de las espectroscopías de vibración, las más comunes son la infrarroja y la Raman. En el segundo caso, el fenómeno de interacción con la luz es de dispersión, a diferencia de la espectroscopía IR que es de absorción. En espectroscopía Raman la luz atraviesa la muestra, pero parte es dispersada en todas direcciones.

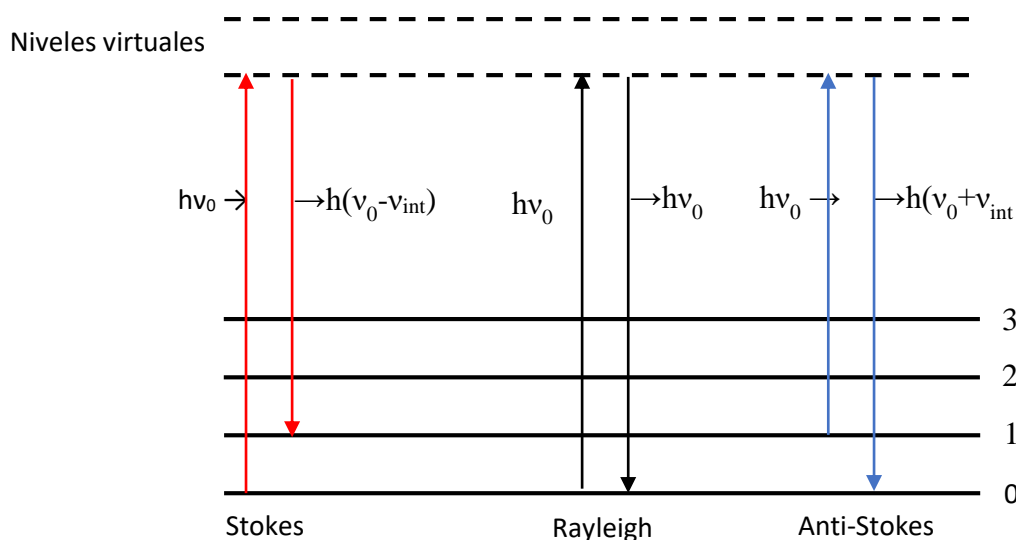


Figura 16. Esquema de las transiciones entre niveles energéticos producidas en espectroscopía Raman

Al incidir la fuente de radiación sobre la muestra, las moléculas se excitan a un estado virtual. El proceso de relajación puede ocurrir de varias maneras, tal y como se describe en la Figura 16:

- Si regresa al estado energético inicial la dispersión es elástica, ya que no hay intercambio de energía. Se denomina Rayleigh, y es el proceso de relajación más común.
- Si no regresa al estado de partida la energía liberada es distinta a la absorbida y se produce dispersión inelástica porque hay intercambio de energía. Si la molécula vuelve a un estado energético mayor la radiación se denomina Stokes, si el estado energético es menor la radiación se denomina anti-Stokes. La probabilidad de estas transiciones está en torno a  $10^{-6}$  con lo que su intensidad será mucho menor que la Rayleigh.

Las transiciones energéticas se dan entre niveles vibracionales. A temperaturas moderadas, los niveles vibracionales de baja energía estarán más poblados y la transición más intensa es la Stokes. Ambas señales están a la misma distancia de la dispersión Rayleigh solo que en direcciones opuestas.

El aumento de energía hasta el estado virtual es igual a la energía del fotón  $h\nu$ , pero al no ser un proceso cuantizado, según la energía de la fuente de irradiación se puede alcanzar cualquier estado virtual. Al descender a un estado energético menor, la variación de energía siempre es la diferencia entre los niveles vibracionales, por lo tanto, el número de onda de la señal es independiente de la fuente de irradiación y solo es propio de la molécula. Esto permite, a diferencia de la espectroscopía de infrarrojo, que se puedan usar distintas fuentes de excitación.



La intensidad de la señal en Raman aumenta conforme disminuye la longitud de onda de la fuente de excitación, siendo más intensa conforme nos desplazamos en el espectro visible del rojo al violeta. Sin embargo, con el aumento de intensidad de las señales también aumenta la fluorescencia, la cual es 10 000 veces superior a la intensidad de las señales Raman [113, 114].

### **6.1.1. Raman en óxidos y oxihidróxidos de hierro**

La espectroscopía Raman ha sido ampliamente utilizada como técnica de caracterización de distintos compuestos en patrimonio cultural [115] debido fundamentalmente a dos razones: se pueden obtener espectros de compuestos orgánicos e inorgánicos y, sobre todo, se trata de una técnica no destructiva y que requiere nulo o muy leve tratamiento de la muestra [116]. La reciente fabricación de equipos portátiles ha permitido un desarrollo aun mayor como técnica de caracterización en patrimonio. Además, su uso como técnica de caracterización de acero patinable es también muy habitual, ya que permite diferenciar con cierta facilidad los distintos óxidos y oxihidróxidos que más comúnmente se forman en las herrumbres de acero patinable.

Las condiciones de medida en Raman son de suma importancia, ya que la potencia del láser puede producir fácilmente una transformación térmica de algunos oxihidróxidos de hierro a hematita [117, 118]. Una manera sencilla de comprobar que la herrumbre no se degrada, es realizar varias acumulaciones sucesivas y observar qué ocurre al ir calentándose, si hay modificación del espectro significa que la potencia del láser es demasiado alta y se está produciendo degradación térmica.

Una dificultad del uso de la técnica Raman es que no existen manuales de referencia para la asignación de fases [119] con lo que es necesario buscar en la bibliografía o hacerse una base de datos propia con compuestos de referencia. El problema de la búsqueda bibliográfica es que los espectros pueden variar de una muestra a otra dependiendo de su origen, ya que puede haber cambios en las intensidades relativas en muestras más cristalinas y más sensibles a la orientación de la muestra [117], o del tamaño de grano [120]. Además, según la experiencia adquirida, la intensidad relativa de las señales puede variar cuando se modifica la longitud de onda del láser, hecho que parecen sugerir algunos autores [85].

Una base de datos pública se puede encontrar en la web [www.rruff.info](http://www.rruff.info). Esta base de datos es bastante amplia y su manejo es muy sencillo, sin embargo, no sirve más allá de información orientativa acerca de los espectros, ya que algunos de ellos parecen estar tratados (la línea base se ha eliminado, lo cual puede alterar las intensidades relativas de las señales) y en otros casos se puede apreciar que la muestra está quemada. Es precisamente esta falta de espectros de

referencia lo que ha llevado a muchos autores a realizar espectros de compuestos de hierro mediante espectroscopía Raman para sentar las bases de su identificación.

A partir de la bibliografía en este campo, en la Tabla 11 se han recopilado las señales de espectroscopía Raman identificadas en los compuestos más habituales en corrosión atmosférica de acero patinable.

Tabla 11. Señales de espectroscopía Raman descritas en la bibliografía para las fases formadas por corrosión atmosférica del acero patinable (señales más intensas en negrita)

Compuesto	Números de onda (cm <sup>-1</sup> )	Referencias bibliográficas
Lepidocrocita	<b>250</b> , 310, <b>380</b> , 530, 650	[82, 85, 117, 120-126]
Goetita	200, 250, 300, <b>390</b> , 480, 550	[82, 85, 117, 120-126]
Akaganeita	140, 310, <b>385</b> , 415, 540, <b>720</b>	[82, 120-122, 125, 126]
Magnetita	310, 535, <b>670</b>	[82, 85, 120-123, 126]
Maghemita	380, 460, 510, <b>670</b> , <b>720</b>	[82, 85, 117, 120, 121, 123, 125, 126]
Ferrihidrita	370, 510, <b>710</b>	[85, 120, 122]
Feroxihita	400, <b>680</b>	[117, 121, 125, 126]
Hematita	<b>225</b> , 245, 290, 410, 495, 610	[82, 85, 117, 120-124, 126]

### 6.1.2. Condiciones de medida

El equipo utilizado para los análisis de micro-Raman en superficie es un Renishaw RM 1000 con láser de 633 nm y un tamaño del haz de 1 µm. Además, el equipo incluye un microscopio Leica acoplado. Las condiciones de medida de cada espectro varían según la muestra. El objetivo utilizado siempre ha sido de 50 aumentos y el tiempo de acumulación 10 segundos. Se ha ajustado la potencia del láser a un máximo de 2.5 mW para evitar la degradación térmica de las fases y se han hecho espectros con un mayor número de acumulaciones para aumentar la resolución en aquellos que se han considerados más interesantes.

Para realizar los análisis de la manera lo más sistemática posible, se ha utilizado una plantilla de acetato con 45 puntos para establecer zonas de referencia y medir siempre en los mismos puntos en todas las probetas. Para cada técnica se ha medido en distintos puntos según la cantidad de datos requerida y la facilidad y rapidez de los análisis.

Para los análisis con espectroscopía Raman, se han analizado los puntos a lo largo de la diagonal de la herrumbre como se indica en la Figura 17. Se han hecho varios análisis en cada punto para tener una composición lo más representativa posible.

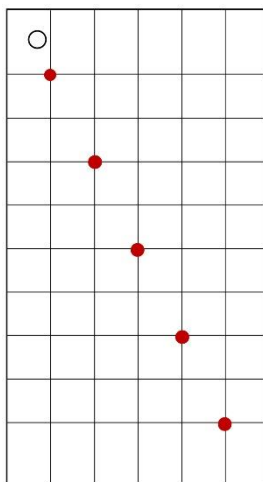


Figura 17. Puntos de medida por espectroscopía Raman en la superficie de la herrumbre

## 6.2. Difracción de rayos X

La difracción se produce al hacer incidir radiación sobre un material uniformemente espaciado. Para que haya difracción, la longitud de onda debe ser similar a dicho espaciamiento. Puesto que en los cristales las distancias interatómicas son del orden de Ángstroms, la radiación que se utiliza son rayos X.

En difracción se hace incidir radiación monocromática sobre la muestra de análisis. La radiación incidente se encuentra con un obstáculo, la muestra, la cual actúa como foco emisor y difracta la radiación incidente sin intercambio de energía. En una muestra cristalina con una distancia interplanar  $d$  se cumple la ley de Bragg en la que  $2 \cdot \sin \vartheta \cdot d = \lambda$ . Conociendo el ángulo de incidencia ( $\vartheta$ ) y la longitud de onda aplicada ( $\lambda$ ) es posible conocer la distancia interplanar  $d$ .

### 6.2.1. DRX en óxidos y oxihidróxidos de hierro

No hay una técnica de caracterización que cubra todas las necesidades en el análisis de los óxidos de hierro, por eso es necesario complementarlas para obtener toda la información [119]. La difracción de rayos X es una técnica muy utilizada para la detección de fases cristalinas e incluso para su cuantificación mediante métodos de cálculo. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes en los compuestos de hierro.

En presencia de amorfos o fases con baja cristalinidad (orden a corto alcance) su eficacia disminuye, siendo muy difícil la asignación de señales. La cuantificación se complica en este caso, ya que es necesario utilizar patrones de amorfos que no son de manejo fácil. Otro problema de esta técnica reside en que el área de análisis es muy grande; cuando hay compuestos de baja cristalinidad y en pequeña proporción pueden quedar enmascarados por otros compuestos más cristalinos, dicho de otro modo, el bajo límite de detección y las diferencias en los volúmenes analizados hacen que no siempre sea posible la caracterización de todos los compuestos de hierro por DRX [127].

Cuando el tamaño de partícula es inferior a 20 nanómetros, la DRX no detecta las fases cristalinas, perdiéndose hasta el 50% de la información de los análisis [60]. Incluso, es posible que la posición de las señales o picos se modifique según el tamaño de cristal de la muestra, debido a cambios en los parámetros de red. Por lo tanto, no es posible determinar tamaños de cristal con las bandas anchas en cristales pequeños y potencialmente desordenados [120].

Otra de las dificultades que presenta la técnica de DRX es que, como se ha visto en el apartado 4 de la Introducción (Tabla 3), la maghemita y la magnetita presentan una estructura cristalina muy similar, siendo muy difícil diferenciarlas, con lo que en los difractogramas se suelen aunar ambas fases en una sola denominada espinela.

Una ventaja que presenta esta técnica es que existen bases de datos de referencia que permiten una identificación sencilla de las fases. Sin embargo, la principal ventaja y probablemente el motivo principal por el que se utiliza esta técnica de manera tan habitual en el análisis de herrumbres es que ofrece la posibilidad de hacer análisis cuantitativos de las distintas fases cristalinas presentes en la herrumbre, incluso se puede obtener información como el parámetro de red o el tamaño de los cristales. Para hacer esta cuantificación es necesario aplicar métodos de cálculo, como el método Rietveld, aunque es necesario utilizar una serie de patrones internos y tener en cuenta determinadas variables, lo que puede resultar en un análisis complicado y para el que se requiere bastante experiencia en el manejo de la técnica [5].

Para análisis más finos de compuestos poco cristalinos o de tamaño de partícula muy pequeño es necesario recurrir a otras técnicas. Instalaciones como el sincrotrón permiten utilizar la difracción de rayos X con un haz de radiación de tamaño atómico e identificar fases con menor área, pero a mayor resolución. Este tipo de análisis se ha utilizado en algunos trabajos para obtener patrones de difracción de gran calidad [66].

### **6.2.2. Condiciones de análisis**

Los análisis por DRX y la interpretación de resultados han sido realizados en el Laboratorio de Rayos X del CENIM por Irene Llorente. El equipo utilizado en los análisis es un difractómetro de rayos X de la marca BRUKER AXS (modelo D8 Advance), equipado con un tubo de rayos X de cobalto y un espejo Goebel para obtener un haz de rayos X monocromático y paralelo. El voltaje aplicado ha sido de 40 kV y la intensidad del filamento de 30 mA. Debido a la variación en el espesor de las herrumbres, los análisis se han hecho con ángulo rasante y por adquisición convencional con el modo Bragg-Brentano con un barrido angular de 10 a 80°, anchura de paso de 0.03° y un tiempo de adquisición por paso de 3s. En todos los casos se ha comprobado que se estaba analizando el espesor completo de la capa de herrumbre, ya que en todos los difractogramas se observaba la señal de la ferrita asociada al metal base.

La cuantificación de las fases presentes en la pátina se ha hecho mediante el método Rietveld utilizando el programa de análisis Rietveld 4.2 de TOPAS (Bruker AXS) y la información cristalográfica proporcionada por la base de datos de estructuras cristalinas Pearson.

Se ha analizado la zona central de la probeta como parte representativa de la herrumbre. El análisis se ha realizado sobre la superficie de la probeta en lugar de sobre muestra preparada en polvo por dos motivos: para evitar destrucción de la herrumbre durante el proceso de desprendimiento de la probeta, y para asegurar que se analiza correctamente toda la herrumbre y no se omite información de la parte interna más adherida.

### **6.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica**

La espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS por sus siglas en inglés, es una técnica de análisis en la que se aplica una diferencia de potencial entre dos puntos del sistema de medida y este devuelve una señal en forma de intensidad de corriente. La diferencia de potencial se aplica con corriente alterna y se varía la frecuencia durante el análisis, dicho de una manera más sencilla, se invierten los polos del sistema a distintos tiempos [128-130].

En corriente continua la relación entre potencial y corriente es a través de la resistencia eléctrica mediante la ley de Ohm (23).

$$R = E/I \quad (23)$$

En corriente alterna, al equivalente a la resistencia se le denomina impedancia, y también se obtiene de la relación entre potencial e intensidad de corriente en una fórmula análoga a la ley de Ohm (24).

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} \quad (24)$$

La impedancia, al ser dependiente de la frecuencia, es una magnitud vectorial cuyo módulo se define con la siguiente fórmula (25).

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (25)$$

Donde  $Z'$  y  $Z''$  son la parte real e imaginaria respectivamente (26).

$$Z' = |Z| \cos \varphi \quad Z'' = |Z| \sin \varphi \quad (26)$$

Para estudiar con exactitud los resultados obtenidos por técnicas electroquímicas se ha de tener en cuenta [128]:

- Que el sistema no cambie durante el tiempo de medida.
- Que exista relación causa-efecto entre la señal aplicada y la respuesta medida.
- Que esta relación causa-efecto sea lineal.

### **6.3.1. Concepto de circuito equivalente**

Para analizar los resultados de EIS es de gran utilidad realizar un ajuste de los mismos con circuitos equivalentes. Los circuitos equivalentes son circuitos eléctricos contruidos con elementos pasivos cuya respuesta es equivalente al sistema electroquímico estudiado. Los elementos pasivos son aquellos que no generan corriente eléctrica como las resistencias, los condensadores o los inductores [131].

Cada sistema electroquímico tiene numerosos circuitos equivalentes que pueden modelar su comportamiento, con gran cantidad de elementos pasivos y diferentes formas de organizarlos [128]. Para obtener resultados correctos es necesario utilizar circuitos que describan de forma lógica el sistema medido. Un análisis detallado de los circuitos equivalentes proporciona información del estado de corrosión, que se traduce en indicadores del estado de conservación de las obras para los conservadores y restauradores.

Se han seleccionado varios circuitos equivalentes en el ajuste de resultados atendiendo a las distintas posibilidades de comportamiento del sistema herrumbre/metal. El criterio utilizado en la elección de los circuitos se ha basado en el sentido físico de los elementos utilizados y la

sencillez del mismo, es decir, aquel circuito con menores elementos eléctricos que mejor se ajuste los datos experimentales.

### 6.3.2. Diseño de un dispositivo de medida

Para la elección de un dispositivo de medida se han tenido en cuenta varios aspectos prácticos. El primero es la aplicabilidad de la técnica sobre las muestras que se van a analizar. Las herrumbres de acero patinable son generalmente higroscópicas y de superficie irregular, lo cual dificulta mucho el uso de una celda tradicional para medidas electroquímicas. El uso de una celda Avesta o de una celda por inmersión parcial no permite controlar bien el área de medida, ya que el electrolito acaba penetrando en la herrumbre fuera de los límites de medida. Las celdas de inmersión total requieren que la muestra esté embutida, lo cual no es factible puesto que van a estar largos tiempos expuestas a la atmósfera. Por este motivo es necesario utilizar una celda de contacto que permita delimitar el área de medida.

Otro de los criterios que hay que tener en cuenta es la posibilidad de comparar los resultados obtenidos en laboratorio con medidas *in situ* obtenidas de obras escultóricas de acero patinable. La necesidad de dispositivos portátiles se hace patente en el campo del patrimonio cultural, puesto que en la mayoría de los casos es necesario realizar los análisis fuera del laboratorio. En el uso de técnicas electroquímicas se han desarrollado varios dispositivos con este fin. El primero de ellos es el diseñado por Paola Letardi (Figura 18) [132], que consiste en una celda de tres electrodos en la que el electrodo de pseudo referencia y el contra-electrodo son cilindros concéntricos de acero inoxidable, y el electrolito se aporta mediante una bayeta por absorción.



Figura 18. Imagen de una celda electroquímica de contacto y portátil diseñada por Paola Letardi

Otro de los dispositivos se presentó en el trabajo de S. Grassini et al. [133] para hacer ensayos electroquímicos en las cadenas de la catedral de Amiens. En este caso, la celda consta de dos electrodos, en el diseño se omite el electrodo de referencia y el contra electrodo se compone

de un hilo de platino, el electrolito se aporta desde el interior de un cilindro recubierto por una espuma (Figura 19).

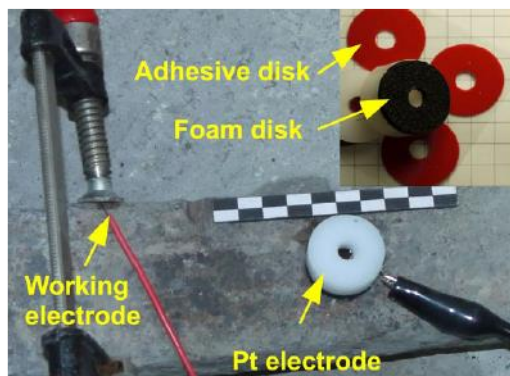


Figura 19. Imagen de una celda electroquímica de contacto y portátil diseñada por Grassini et al. Fuente: [133]

Otro de los dispositivos de contacto y portátiles desarrollados se basa en el uso de un electrolito gelificado. Este diseño presenta la ventaja de que el electrolito en forma de gel permite mayor facilidad de uso en las medidas *in situ*. El dispositivo se basa en una celda de tres electrodos y sus componentes se han ido modificando con el tiempo. El primer dispositivo, realizado en el máster previo a la realización de esta tesis, consistía en un electrodo de referencia compuesto por un hilo de Ag/AgCl sin medio interno, un contra-electrodo en forma de malla de acero inoxidable, y un electrolito de 0.3% de NaCl gelificado con un 5% de agar en un molde de PVC. Tras la publicación de los resultados [134], este tipo de celda fue utilizada en dos tesis doctorales. Estudios posteriores modificaron el diseño sustituyendo el molde de PVC por uno de metacrilato transparente, se utilizó un electrolito más suave cuya fórmula es el agua de lluvia de la ciudad de Bolonia [135], y se modificaron las concentraciones de agar optimizando la concentración en un 3% [136]. Finalmente, se modificaron las medidas del molde de metacrilato y se probó una configuración de la celda con un electrodo de pseudo-referencia de acero inoxidable y un contra-electrodo en forma de espiral también de acero inoxidable. Además, se probó a sustituir el electrodo de referencia de hilo de plata inicial por uno comercial con medio interno, y se probaron dos configuraciones distintas variando las distancias entre los electrodos de trabajo, referencia y contra-electrodo [137].

Al inicio de este trabajo no se habían estudiado los efectos de la configuración del dispositivo en acero patinable, por lo que se hicieron distintas pruebas para comparar los resultados y obtener la configuración óptima para el análisis de este material.

- A) Electrodo de referencia:** el hilo de plata utilizado en el primer dispositivo se descartó como electrodo de referencia y se prefirió usar un electrodo con medio interno para



obtener valores precisos de potencial. Se hicieron pruebas de EIS con un electrodo de pseudo-referencia de acero inoxidable y uno de Ag/AgCl comercial con punta de teflón (CHI111) a distancias estudiadas previamente de 3.2mm y 4.4mm [137] para comprobar si había diferencias en las medidas.

En un análisis únicamente comparativo no se observaron grandes diferencias entre ambos electrodos de referencia. La única diferencia se producía a altas frecuencias, donde el electrodo de referencia de plata presentaba artefactos. Aun así, se decidió utilizar el electrodo de plata comercial para evitar problemas en la polarización del electrodo de pseudo-referencia.

- B) Contra-electrodo:** el prototipo original utilizaba un contra-electrodo de acero inoxidable en forma de malla de área superior respecto a la superficie del electrodo de trabajo, de este modo se asegura la polarización completa de la superficie del electrodo de trabajo. El prototipo posterior lo sustituía por una espiral de alambre de acero inoxidable, por ser la limpieza de esta geometría más sencilla. Para el presente trabajo se decidió utilizar un contra-electrodo con forma de malla ya que la geometría era plana y paralela al electrodo de trabajo, lo que minimiza las heterogeneidades en la polarización de la superficie analizada.
- C) Electrolito:** el dispositivo original consistía en una disolución de NaCl al 0.3%, un electrolito que no es aconsejable en patrimonio debido a la agresividad de los iones cloruro. En posteriores trabajos se utilizaba una disolución que emulaba la concentración de iones en el agua de lluvia, sin embargo, los datos estaban referidos a la ciudad de Bolonia, la cual presenta otras condiciones climatológicas y de contaminación. Además, el electrolito presentaba problemas de variación de la conductividad con el tiempo y aparición de especies biológicas.

Puesto que las probetas iban a estar expuestas en el área urbana de Madrid, se decidió utilizar un electrolito que simulara las condiciones a las que las probetas iban a estar expuestas, es decir, que simulara el agua de lluvia de Madrid, con los contaminantes específicos de la zona. Para obtener la fórmula de la disolución se utilizaron los datos del proyecto PIC (Programa Internacional Cooperativo para conocer los efectos de la contaminación atmosférica en los materiales y monumentos históricos), que analiza los iones en el agua de lluvia para establecer la corrosividad de distintos ambientes. Estos datos son públicos y accesibles en su página web <http://www.corr-institute.se/icp-materials/web/page.aspx?refid=18>.

Se han tomado como referencia los datos de la estación de Majadahonda (Madrid) por ser la estación más cercana al lugar de exposición. Los datos utilizados corresponden al periodo comprendido entre octubre 2011 y septiembre 2012, ya que este es el informe más reciente en el que se miden todos los aniones y cationes presentes en el agua de lluvia (Tabla 12).

Tabla 12. Medias anuales de temperatura, humedad relativa, pH, conductividad e iones del agua de lluvia de Madrid, estación de Majadahonda durante el periodo de octubre 2011 a septiembre 2012

T	HR %	pH	Conducti vidad	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>
(°C)			(mS/cm <sup>2</sup> )	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
16.2	42.7	6.35	11.47	0.32	0.35	0.49	0.46	0.34	0.70	0.09	0.09

En el proyecto PIC se midieron distintos iones en el agua de lluvia (sulfatos, cloruros, amonio, calcio etc.). Se han tomado los valores medios anuales y calculado su concentración en mol/l. Para preparar un electrolito es necesario combinar los aniones y cationes en sales para tener su concentración en disolución. Todas las combinaciones entre aniones y cationes son posibles, mientras se mantenga la concentración de cada uno de ellos en la disolución preparada. Puesto que el agua de lluvia tiene un pH muy neutro, se recomienda elegir sales neutras para la disolución, de modo que no sea necesario ajustar posteriormente el pH añadiendo ningún agente externo; también se recomienda añadir sales solubles para facilitar su disolución y evitar tener que calentar. La Tabla 13 muestra los compuestos utilizados para la realización de la disolución simulada del agua de lluvia de Madrid. El contenido de agar se fijó en todos los casos en el 3% [136].

Tabla 13. Concentraciones de las sales de una disolución de agua de lluvia de Madrid simulada utilizada como electrolito para las medidas de EIS

Compuesto	Mol/l ( $\times 10^{-6}$ )
KCl	1.46
MgCl <sub>2</sub>	2.35
NaCl	3
NaNO <sub>3</sub>	6.4
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.98
NH <sub>4</sub> Cl	0.9
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	9.135
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1.895

### 6.3.3. Condiciones de análisis

Durante la realización de esta tesis, en unos trabajos transversales en colaboración con el Real Jardín Botánico de Madrid para analizar mediante EIS unas planchas de grabado de cobre, se observó en el laboratorio que la medida del potencial a circuito abierto variaba debido a las luces y sombras producidas por las nubes del cielo. Estudiando la bibliografía se vio que este efecto es debido a que el óxido de cobre II (cuprita, Cu<sub>2</sub>O) es semiconductor, con una banda de energía gap de unos 2.17 eV [138] y presenta efecto fotoeléctrico. En el efecto fotoeléctrico la energía de los fotones extrae los electrones de la banda de valencia y ascienden a la banda de conducción. De hecho, este efecto ha dificultado la estabilidad del potencial en las medidas *in situ* de esculturas de bronce.

Puesto que los compuestos de hierro son también semiconductores y presentan valores de gap parecidos, se realizó una búsqueda bibliográfica para comprobar si aparecía el mismo problema en las medidas de EIS en acero patinable. Los oxihidróxidos de hierro efectivamente presentan efecto fotoeléctrico [139]. A pesar de que no se han observado variaciones en el potencial a circuito abierto en las medidas *in situ* realizadas en escultura de acero patinable, como medida de precaución todas las medidas electroquímicas en laboratorio se han realizado con ausencia de luz exterior.

Respecto a las condiciones de medida, la influencia de la temperatura del entorno en el dispositivo (sobre todo en el posible efecto que pueda tener en la difusión) no está hasta el momento estudiada. Por este motivo, se decidió realizar las medidas electroquímicas en el

laboratorio climatizado en un rango de temperatura entre 20 y 25 °C. De igual modo, las medidas *in situ* se realizaron a primera hora de la mañana, cuando las temperaturas son más suaves.

Los equipos utilizados para los análisis de electroquímica son un Gamry Reference 600 y un Gamry Interface 1000. La secuencia de medida consiste en un primer paso en 1800 segundos de potencial a circuito abierto para que el sistema de medida se estabilice. En el segundo paso se procede con la medida de EIS, con un barrido logarítmico de frecuencias entre 100 kHz hasta 10 mHz (en algunos casos el barrido se amplió hasta 1 MHz y 1 mHz), la amplitud aplicada fue de 10 mV y la recogida de datos de 10 puntos por década.

Los análisis se realizaron por triplicado, las zonas de medida se localizan en la parte inferior de la probeta para así aprovechar la parte superior para otros análisis (Figura 20).

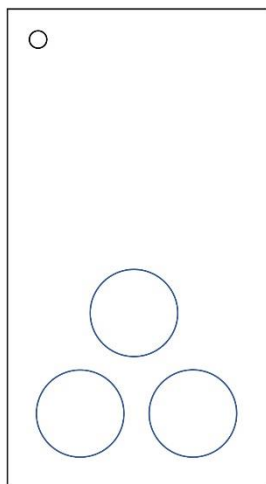


Figura 20. Zonas de análisis por EIS en la superficie de la probeta

## **6.4. Análisis de color**

La percepción del color es muy subjetiva, por este motivo surge la técnica de análisis de colorimetría, para establecer unos parámetros y metodologías que eliminen en la medida de lo posible el componente subjetivo y proporcionen unos datos medibles. En esta técnica se usa una fuente de iluminación normalizada y se recogen los datos de reflectancia en el espectro visible.

### **6.4.1. Condiciones de medida**

Se ha utilizado un espectrofotómetro Konica Minolta CM-700D. La fuente de iluminación es una lámpara de xenón que ilumina de manera uniforme la superficie de medida. La iluminación está configurada como iluminante estándar D65, la cual simula las condiciones lumínicas del sol a

mediodía en un día despejado. La luz reflejada se detecta en el rango del visible (400-700 nm) a un ángulo de  $8^\circ$  de la normal y se transforma en coordenadas del espacio de color CIEL\*a\*b\* (CIE: Comisión Internacional de Iluminación por sus siglas en francés).

El espacio de color CIEL\*a\*b\* representa la información en coordenadas de color respecto a una esfera en la que el eje  $L^*$  representa del blanco al negro (valores del eje de 100 a 0) y los ejes  $a^*$  y  $b^*$  representan del verde al rojo (valores del eje de -60 a +60) y del azul al amarillo (valores del eje de -60 a +60) respectivamente (Figura 21). Así,  $L^*$  indica la luminosidad, y  $a^*$  y  $b^*$  indican el tono y la saturación del color (cromaticidad).

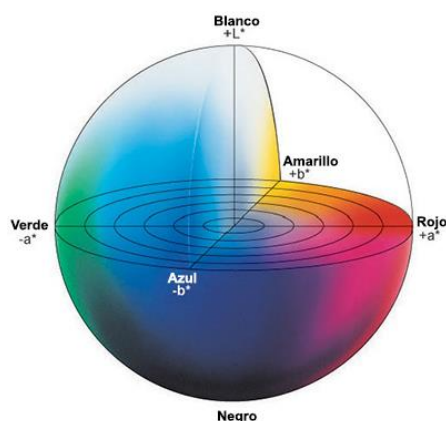


Figura 21. Representación del espacio de color en la esfera CIEL\*a\*b\*

Los análisis de color se han hecho por triplicado en los puntos indicados en la plantilla que se muestra en la Figura 22. Los datos finales corresponden a la media de las respectivas medidas.

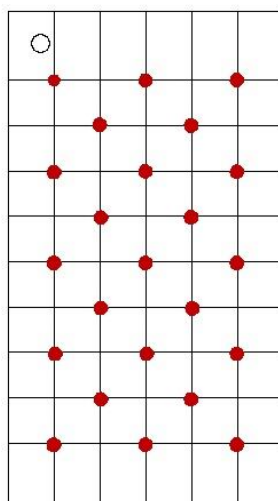


Figura 22. Puntos de medida de color en la superficie de la herrumbre

## 6.5. Análisis de espesor

Para medir espesores de recubrimientos, como en el caso de superficies herrumbradas, se utiliza un sistema por inducción magnética. Los dispositivos de medidas disponen de dos bobinas magnéticas, una de ellas genera un flujo magnético que interacciona con la base férrica del metal, y la otra bobina recibe el flujo magnético de respuesta. El equipo calcula el espesor del recubrimiento en función de la diferencia entre ambos flujos magnéticos.

### 6.5.1. Condiciones de medida

Para medir los espesores de la herrumbre se ha utilizado un equipo Elcometer 456 equipado con una sonda para medir materiales férricos. Las medidas se tomaron por quintuplicado en quince puntos uniformemente distribuidos en la superficie de la muestra (Figura 23).

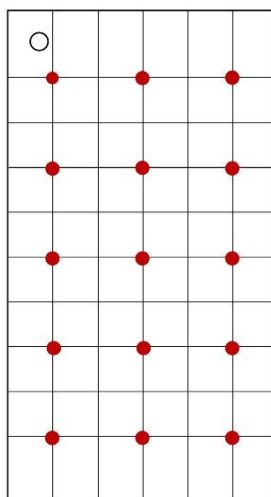


Figura 23. Puntos de medida de espesor en la superficie de la herrumbre

## 6.6. Pérdida de masa

Para evaluar la tasa de corrosión de las probetas de acero patinable expuestas a la atmósfera de Madrid, se ha procedido a calcular la pérdida de masa experimentada por corrosión siguiendo la norma ISO 8407. Para las medidas de masa se ha utilizado una balanza de precisión hasta la décima de miligramo de marca Mettler AT261.

Para el decapado de productos de corrosión se ha seguido la norma ISO 8470, se ha utilizado una disolución de 3.5 g de urotropina en 500 ml de HCl enrasado hasta 1 L con agua destilada. Las probetas herrumbradas se han introducido durante 10 minutos en un baño de ultrasonidos en dicha disolución a temperatura ambiente. Posteriormente, se han sumergido en agua

destilada tres veces y una final en etanol, con el fin de eliminar los restos de ácido, y se ha secado con un aparato de aire caliente. Una vez que la muestra estaba atemperada se ha pesado en la balanza de precisión.

Mediante una serie de cálculos, el dato obtenido de la pérdida de masa se transforma en pérdida de espesor del acero patinable. Es este dato el que se utiliza para evaluar la tasa o velocidad de corrosión.

## **6.7. Microscopia electrónica de barrido**

Los análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) han sido llevados a cabo por Antonio Tomás López y Martin Ian Mayer, del Laboratorio de Microscopía Electrónica del CENIM. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (3 nm. en el modo de alto vacío), JEOL modelo JSM-6490LV. La energía de aplicación del haz ha sido en todos los casos de 7 kV, el resto de parámetros se optimizaron para cada muestra.

Se han realizado microfotografías de la superficie de la herrumbre a un número de aumentos comprendido entre 200 y 10 000 para conocer de manera genérica tanto las características de la superficie como la morfología de los productos de corrosión. No obstante, para una observación más eficaz de algunos elementos de interés, se ha ampliado el rango de aumentos. Para la comparación de las imágenes, especialmente en la observación de poros y grietas, se ha utilizado la graduación de las imágenes para conocer de manera aproximada sus dimensiones.

## **7. Sección transversal**

La preparación de la sección transversal de las muestras se realizó en el CENIM, mientras que los análisis se llevaron a cabo en el Laboratoire “Archéomatériaux et Prévision de l’Altération” (LAPA) del Commissariat à l’énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) (Saclay-Francia) bajo la supervisión de la científica titular Delphine Neff.

### **7.1. Preparación de muestras en el CENIM**

Los cortes iniciales con cizalla han sido realizados en el taller mecánico del CENIM por Ignacio Ruiz. Posteriormente, para obtener un corte en la sección transversal lo más preciso posible, se ha utilizado una cortadora de disco de diamante a bajas revoluciones para evitar el calentamiento de la muestra. Se han obtenido dos fracciones distintas de herrumbre para

realizar los análisis superficiales por SEM y los análisis de la sección transversal, tal y como se indica en la Figura 24.

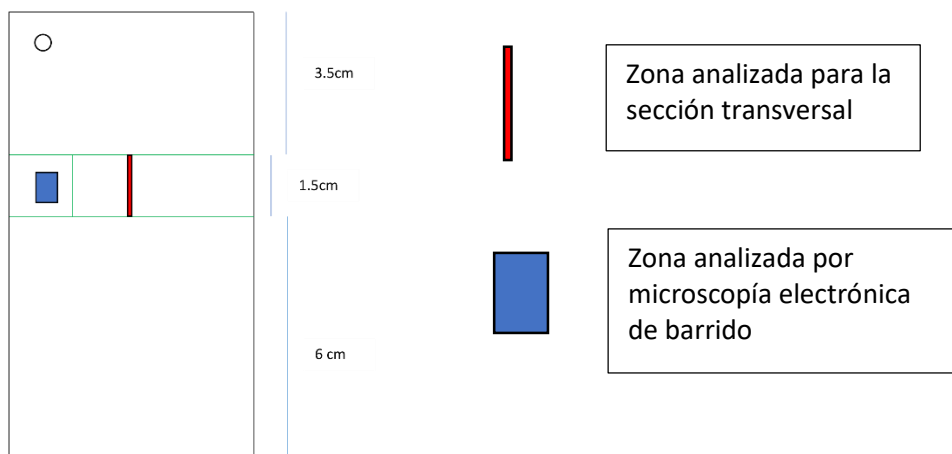


Figura 24. Zonas de análisis de la probeta por SEM (azul) y de la sección transversal (rojo)

Las muestras de análisis de la sección transversal se han embutido en frío en resina Epofix y se han dejado curando 24 horas. Posteriormente, se desbastaron con lija de 320, 600 y por último 1200. El pulido a espejo hasta 1 micra se realizó en el Laboratorio de Metalografía del CENIM con la ayuda de Nuria Benavente. En este proceso se utilizó una pulidora automática sin lubricante, únicamente se aplicó etanol para su limpieza.

## 7.2. Análisis de muestras en el CEA-Saclay

En un primer análisis se hicieron fotografías de la sección transversal en un microscopio óptico, para conocer de manera genérica el espesor de la herrumbre y poder compararlo con los resultados de espesor por inducción magnética. Posteriormente, se realizaron espectros Raman a lo largo toda la sección transversal, de este modo se obtiene información genérica de la composición de la herrumbre y de la distribución de las fases. En función de esta información se eligieron varias zonas representativas para hacer el mapeo con espectroscopía Raman y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés).

Los análisis de micro-Raman se han llevado a cabo con un equipo Renishaw Invia mediante el programa Wire 3.4 con un láser de 532 nm de Nd: YAG acoplado a un microscopio Leica con un objetivo x50 o x100, con el fin de enfocar el haz en un área de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro. La resolución espectral del equipo es menor de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Para evitar degradación térmica de las fases se ha optimizado la potencia del láser usando un filtro para no superar los 80  $\mu\text{W}$ . Los espectros



puntuales se han hecho con una acumulación de 50 segundos mientras que las condiciones de los mapeos se optimizaron para cada caso.

Las mismas áreas analizadas por espectroscopía Raman se han analizado con EDS. Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido Jeol equipado con un detector de electrones secundarios con un voltaje de 15 kV y un detector de silicio, los análisis por EDS se han llevado a cabo con el programa Oxford Aztec acoplado al SEM.

### **7.2.1. Análisis de resultados por espectroscopía Raman**

Los análisis de la sección transversal son laboriosos, tanto en su preparación como en su interpretación. De manera general se ha hecho un mapeo de una zona pequeña (de unas cuatro horas de duración) y un mapeo a mayor escala (de unas 14 horas de duración, dependiendo de la disponibilidad del equipo).

Para la correcta asignación de fases, los espectros se han sometido a un pretratamiento.

- 1) Se han eliminado los rayos cósmicos con el “método del vecino”. En este método un programa compara cada espectro con el anterior y el posterior en la zona de mapeo. Las señales que aparecen con forma estrecha e intensa y son distintas a los espectros adyacentes, el programa las señala como rayos cósmicos, luego es el usuario el que decide si acepta o rechaza la corrección.
- 2) Todos los espectros se han normalizado para evitar efectos de intensidad de señales en el análisis de componentes principales (ACP) y en el análisis de imagen. No se ha eliminado la línea base de los espectros ya que la intensidad relativa de las señales Raman puede verse afectada, por lo tanto, la fluorescencia de los espectros sí será un factor ponderante en el ACP.
- 3) Se ha eliminado del área de mapeo los espectros que corresponden al metal base y a la resina para que no interfieran con el análisis de los espectros procedentes de la herrumbre.
- 4) Se ha realizado un primer reconocimiento del área de mapeo con el programa Wire 3.4 y un análisis de componentes principales con el programa Multicorr.

En el programa Wire 3.4 se hace un análisis preliminar de los resultados. Para este efecto se eligen el modo “señal hasta línea base”. Este modo consiste en acotar un intervalo de números de onda que contenga las señales características de las fases detectadas previamente ( $250\text{ cm}^{-1}$  para la lepidocrocita,  $390\text{ cm}^{-1}$  para la goetita etc.). El programa realiza un análisis de los espectros del área de mapeo y colorea sobre la imagen aquellos espectros cuyo rango de

números de onda proporcione una señal intensa, de este modo se consigue de manera rápida una idea general de la distribución de las fases (ejemplo indicado en la Figura 25).

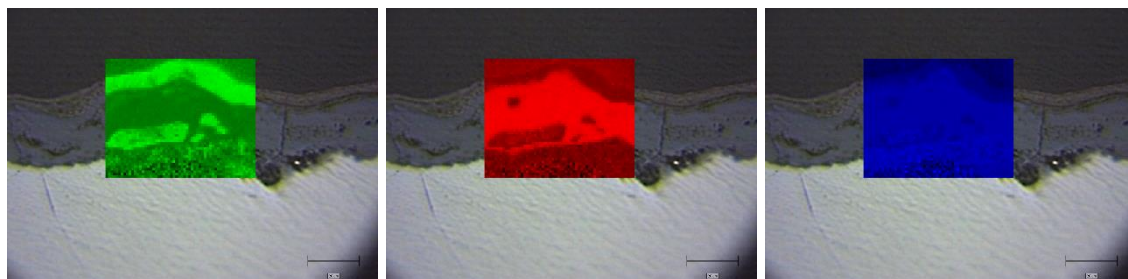


Figura 25. Ejemplo de imágenes proporcionadas por el programa Wire 3.4 en el análisis de “señal hasta línea base” para los rangos de a) lepidocrocita ( $228\text{-}268\text{ cm}^{-1}$ ), b) goetita ( $368\text{-}422\text{ cm}^{-1}$ ) y c) ferrihidrita ( $665\text{-}734\text{ cm}^{-1}$ )

Tras este primer análisis, se procede al análisis con el programa Multicorr, desarrollado por Mickael Bouhier y Robin LePenglau, del equipo LAPA. Este programa realiza un ACP de los espectros obtenidos en el mapeo mediante un algoritmo ampliamente utilizado para el procesamiento de datos. En este caso, el tratamiento de datos se basa en el cálculo de componentes espectrales que soportan el máximo de información mediante la maximización de la covarianza en un conjunto de datos de mapeo de espectroscopía Raman, generando un espectro total que combina toda la información de los puntos del mapeo, además de un espectro para cada componente principal [140].

La proyección de los componentes principales, generalmente CP1 frente al CP2, se representa en forma de imagen como la de la Figura 26. A partir de estos resultados, se aplicaba el método de agrupación k-medias y se genera una imagen de la distribución de estos grupos en el área de mapeo (Figura 27). La generación de grupos es independiente del número de componentes principales, sin embargo, como norma general se han generado tantos grupos como componentes principales se obtenían en el análisis previo.

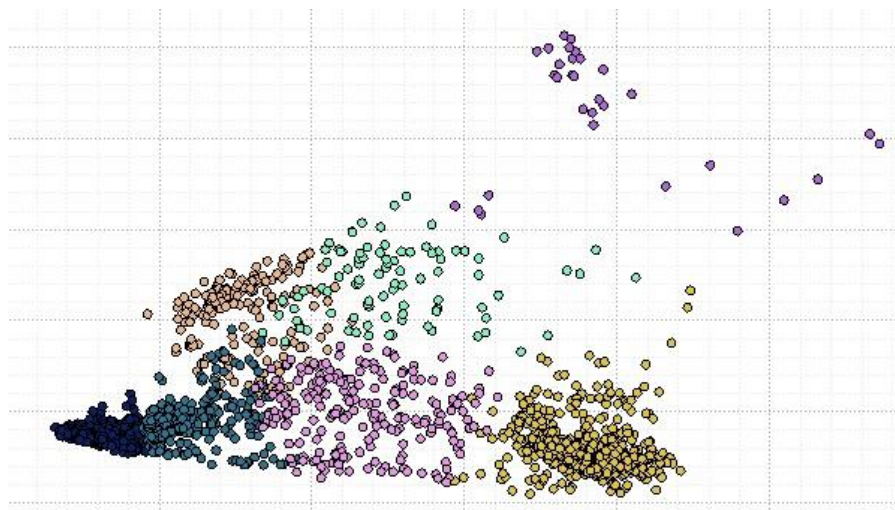


Figura 26. Ejemplo de la proyección de los componentes principales, componente principal 2 en función del componente principal 1

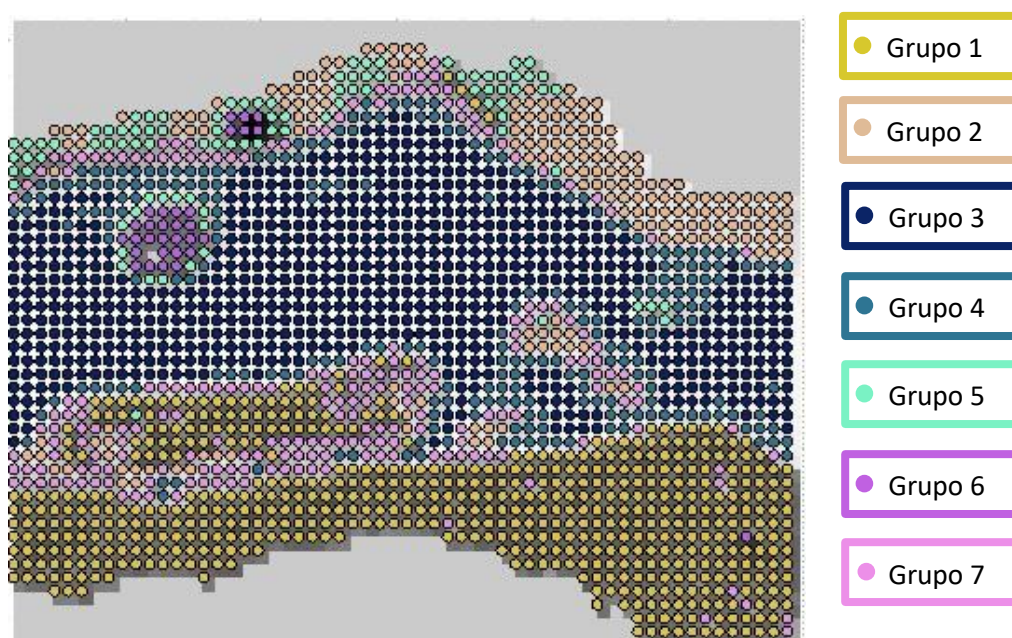


Figura 27. Ejemplo de la representación de los grupos obtenidos por el método k-medias del ACP sobre el área de mapeo analizada

Gracias a estos análisis se tiene una idea previa de las fases que están presentes en la herrumbre y de su distribución en el área de mapeo. Sin embargo, los grupos asignados en la zona de mapeo no se corresponden necesariamente con las fases presentes en la muestra, ya que el ACP pondera otros aspectos de los espectros como son la fluorescencia o el ruido de fondo. De este modo, puede haber distintas fases dentro de un mismo grupo, con lo que es necesario un estudio posterior de los resultados.

La asignación de los dominios de fases sobre la imagen es muy laboriosa y se hace de manera manual, combinando la información que proporcionan los programas Wire 3.4 y especialmente

el programa Multicorr. Finalmente, se construye una imagen en la que se representan los dominios de las distintas fases presentes en la herrumbre y su distribución en la misma (ejemplo Figura 28)

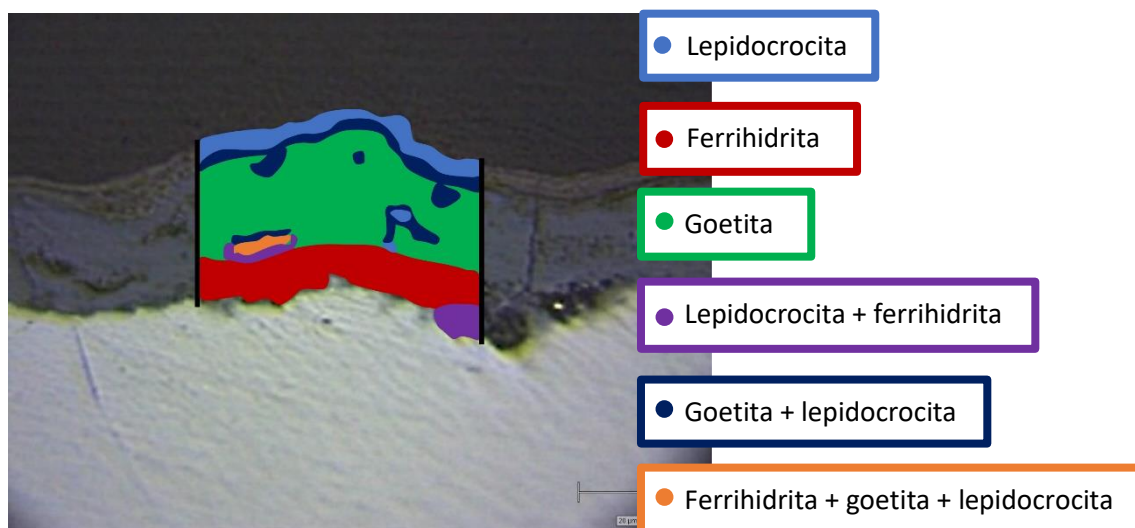


Figura 28. Ejemplo de la imagen de mapeo final construida a partir de los datos de mapeo por espectroscopía Raman, asignación de los dominios de cada fase en la sección transversal de la herrumbre

### 7.2.2. Análisis de resultados de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía

En la sección transversal de las muestras expuestas durante 12 meses en la atmósfera de Madrid se pudo realizar, además del mapeo con espectroscopía Raman, un análisis por espectroscopía de rayos X de dispersión de energía. En este caso, se ha realizado un análisis de todos los elementos aleantes del acero y posibles elementos contaminantes presentes en la herrumbre. Sin embargo, el elemento del que se ha hecho un seguimiento más exhaustivo es el cromo, debido a su influencia en la formación de goetita nanofásica, la cual está asociada a la formación de herrumbre protectora. Por este motivo, y para facilitar la lectura, se presentarán únicamente los resultados de este elemento.

El equipo proporciona una imagen para cada uno de los elementos en el que se indican mediante un contraste de color las zonas con mayor abundancia de cada elemento (Figura 29). No obstante, esta imagen no proporciona datos de la cantidad real de cada elemento, para ello se ha de realizar el análisis mediante EDS.

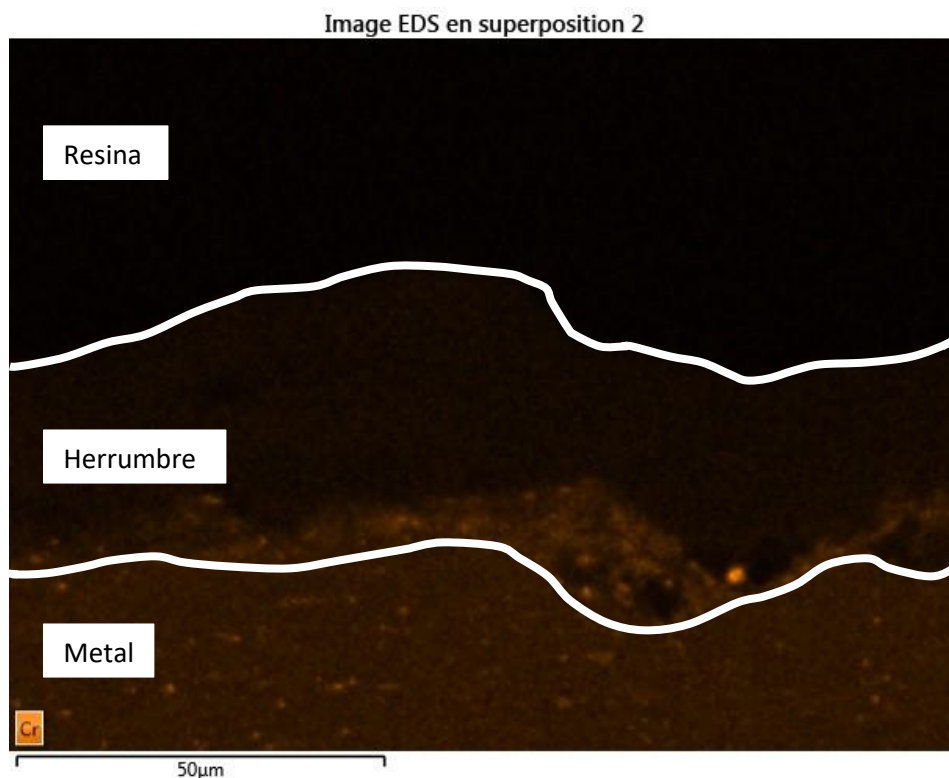


Figura 29. Imagen de contraste a color de EDS del Cr de la sección transversal de la herrumbre, las zonas más brillantes corresponden a mayor concentración de Cr

A partir de la imagen se seleccionan las zonas más interesantes para realizar los espectros, aproximadamente unas veinte áreas de análisis según la muestra, para obtener la composición real de cada zona. Para hacer un seguimiento del Cr, se ha realizado un método de análisis por color con Photoshop, para delimitar aquellas zonas de la herrumbre cuyo contenido en Cr era mayor o igual al del metal base.

Por último, la imagen que corresponde al alto contenido en Cr se ha superpuesto a la imagen construida previamente de la asignación de fases, para así obtener una única imagen que correlaciona las fases presentes en la muestra, su distribución dentro de la herrumbre y la presencia de alto contenido en Cr (ejemplo Figura 30).

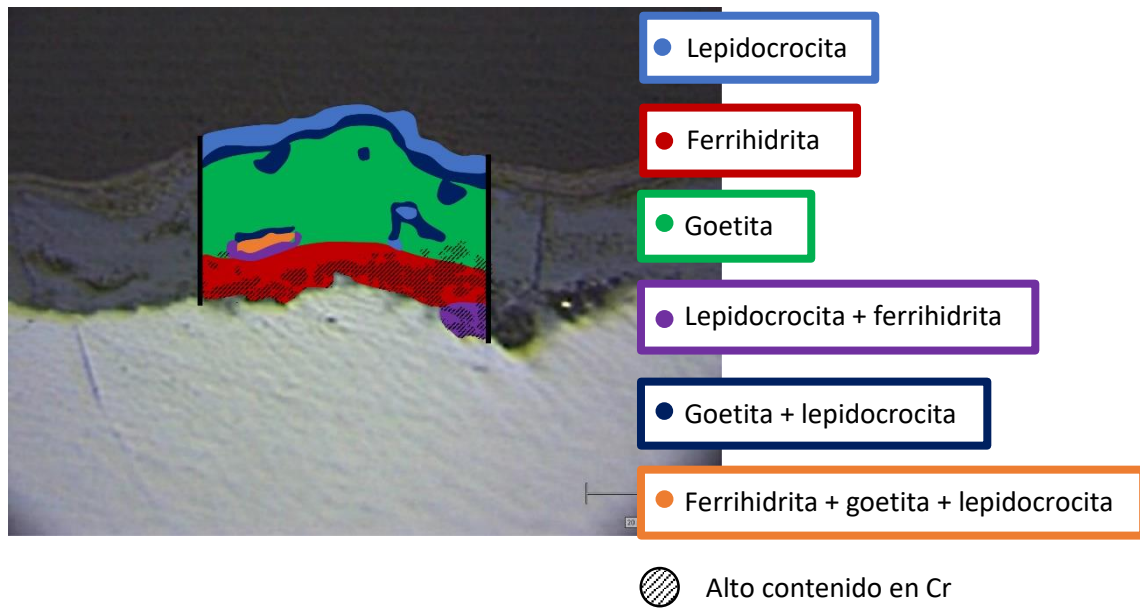


Figura 30. Ejemplo de construcción de una imagen de la sección transversal de la herrumbre con la asignación de fases por espectroscopía Raman y la señalización de las zonas de la herrumbre con alto contenido en Cr

# Resultados













# Resultados tras el tratamiento inicial (0 meses)

## 1. Descripción de las pátinas

Tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado sobre las probetas de acero patinable, y los ciclos de lavado para la limpieza de restos químicos, se ha hecho un primer análisis descriptivo y comparativo de las herrumbres generadas por dichos tratamientos (Tabla 14).

Tabla 14. Descripción visual de las pátinas formadas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado

Tratamiento	Imagen	Descripción
$\text{FeCl}_3$		La herrumbre parece haber recubierto toda la probeta, que ha adquirido un tono marrón oscuro. La pátina se desprende con facilidad al manipular la muestra y deja un rastro pulverulento. La textura superficial es rugosa.
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$		La herrumbre se distribuye en toda la probeta, tiene un color marrón oscuro propio de la herrumbre, con cierto brillo a la luz. La pátina parece poco adherente, pulverulenta y de textura rugosa.
$\text{H}_2\text{SO}_4$		A simple vista la herrumbre parece muy fina, el color es más amarillento y se observan marcas de gotas producto del lavado con agua. La pátina parece adherente ya que no hay desprendimiento más que un ligero rastro de polvo. La superficie parece bastante lisa.
$\text{HCl}$		El color de la herrumbre es marrón, de un tono más anaranjado que los anteriores con colores más grisáceos en los extremos. La pátina es de textura rugosa y se desprende con cierta facilidad en forma de polvo, aunque en menor medida que los casos anteriores.

$\text{HNO}_3$		La herrumbre es de color marrón oscuro y, al igual que en el caso del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , parece tener cierto brillo a la luz. Es poco adherente ya que se desprende en forma de polvo con cierta facilidad, pero menos que en casos anteriores. La textura parece rugosa.
$\text{H}_2\text{O}_2$		La muestra mantiene el color grisáceo propio del acero, ya que el ataque ha sido mínimo. Solo se aprecia herrumbre en la parte inferior de la probeta, donde el agua se ha acumulado más durante los ciclos de limpieza. La textura es la propia del acero.
$\text{CH}_3\text{COOH}$		La muestra presenta un aspecto muy heterogéneo en su superficie. Se aprecia cierta tonalidad gris del acero base mezclada con tonos violáceos e incluso verdosos en la parte más superior. En la zona inferior el color es más amarillento, ya que es la zona de acumulación de agua y donde la corrosión ha avanzado más.
$\text{NaHSO}_3$		La zona central de la probeta presenta un color marrón, aunque más anaranjado que en otros casos. La textura de la superficie es rugosa y la herrumbre parece adherente.

## 1.1. Análisis de color

La representación gráfica de los valores del espacio de color CIE  $L^*a^*b^*$  de las pátinas generadas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado se muestra en la Figura 31 y en la Figura 32.

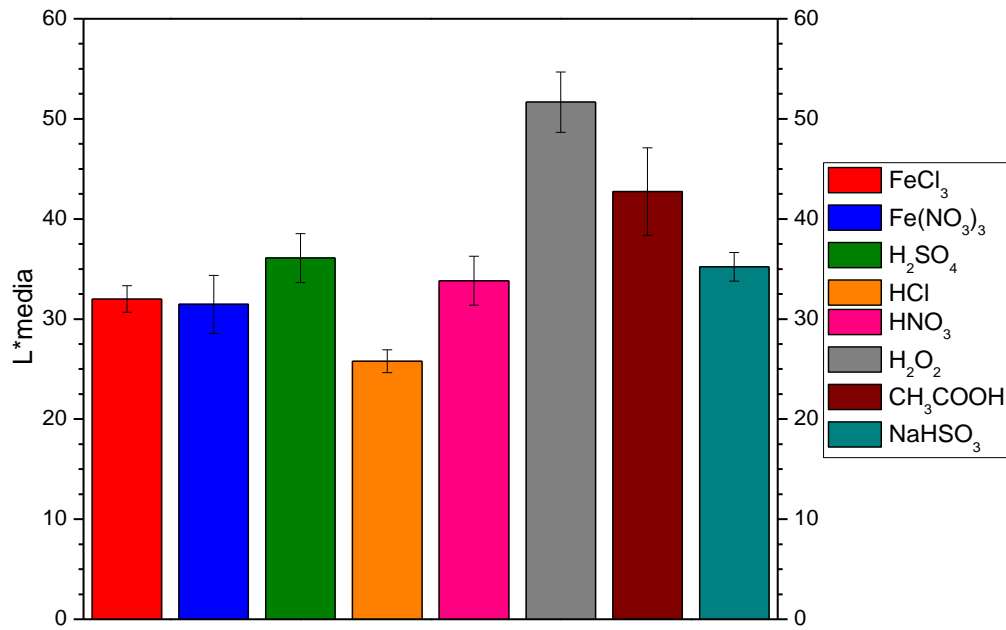


Figura 31. Valores de luminosidad L\* de las pátinas formadas tras la aplicación de tratamientos acelerados de patinado

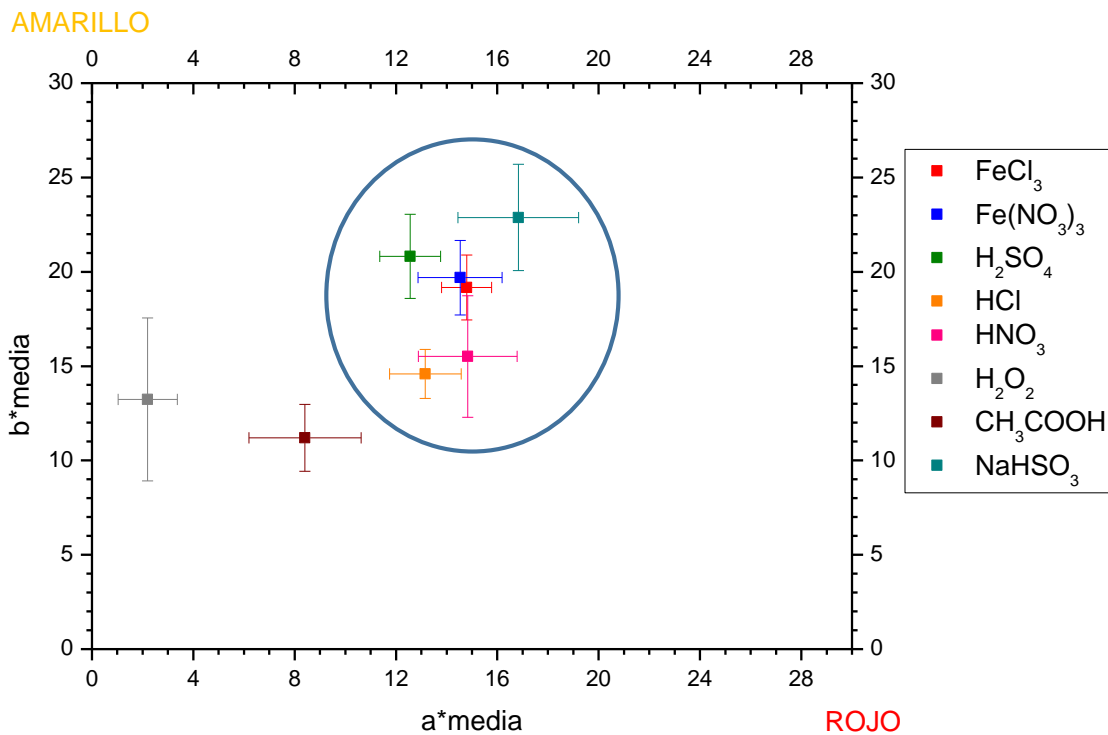


Figura 32. Valores cromáticos de a\* y b\* de las pátinas formadas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado

Los valores en la luminosidad (parámetro L\*, Figura 31) son muy similares entre las herrumbres generadas por los distintos tratamientos de patinado. Destacan por su alto valor las pátinas de CH<sub>3</sub>COOH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que, como se observa en la Tabla 14, son las que visualmente tienen un aspecto

diferente del resto. Entre los valores de luminosidad más bajos destaca la pátina generada con HCl por ser la probeta más oscura.

En la gráfica de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  (Figura 32) se aprecia que las pátinas que presentan unos valores más dispares son nuevamente las de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , las cuales tienen unos valores muy bajos tanto de  $a^*$  como de  $b^*$ , mientras que el resto de pátinas son más similares, tal y como indica el círculo azul de la Figura 32.

### 1.1.1. Evaluación de las diferencias de color

Para evaluar de forma numérica y de manera objetiva las diferencias entre dos colores se puede hacer uso del parámetro  $\Delta E$  (27).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (27)$$

Donde  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$  son la diferencia entre los parámetros  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de los dos colores comparados. Originalmente, esta ecuación fue diseñada para evaluar diferencias pequeñas, con  $\Delta E$  menor de 10. Para diferencias mayores, esta fórmula solo se puede utilizar con fines comparativos [141]. En teoría, cuando  $\Delta E$  es mayor de 1, la diferencia de color ya es perceptible para el ojo humano [142]. Sin embargo, la diferenciación de colores en el ojo es una cuestión muy subjetiva ya que depende del sujeto que observa, las condiciones de iluminación, etc.

Tabla 15. Diferencias de color entre las pátinas formadas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado. Valores de  $\Delta E$  de 0 a 5 en azul, valores de 5 a 10 en verde, valores de 10 a 15 en amarillo, valores de 15 a 20 en rojo y valores mayores que 20 en negro

$\Delta E$	$\text{FeCl}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	HCl	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
NaHSO <sub>3</sub>	5.32	5.43	4.82	13.08	7.76	24.04	16.24
CH <sub>3</sub> COOH	14.82	15.37	12.40	17.93	11.79	11.07	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24.10	24.53	20.19	28.15	21.98	-	
HNO <sub>3</sub>	4.10	4.81	6.20	8.27	-		
HCl	7.89	7.76	12.06	-			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.95	5.15	-				
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.78	-					

La Tabla 15 muestra valores de  $\Delta E$  muy dispares. Las pátinas aceleradas que presentan mayor similitud en su color son las de los tratamientos con sales,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , con  $\Delta E = 0.78$ . Este hecho también se aprecia en la Figura 31 y la Figura 32, donde sus valores de  $L^*a^*b^*$  son muy parecidos.

Los valores de diferencias de color más extremos los tiene la herrumbre de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con valores de  $\Delta E$  muy altos respecto al resto de herrumbres. Como se observa en las fotografías de las probetas (Tabla 14), el ataque de este tratamiento es muy ligero y el color de la probeta es muy similar al del acero del metal base.

De los resultados se deduce que, exceptuando las herrumbres aceleradas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , todos los tratamientos tienen tonalidades similares, que se mueven entre el amarillo y el rojo. Sin embargo, las diferencias en el aspecto hacen posible su diferenciación al ojo humano.

## 2. Corrosión inicial

Los resultados de la pérdida de espesor del acero debido a la acción de los tratamientos de patinado se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Pérdida de espesor del acero patinable en  $\mu\text{m}$  tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado. Error con un intervalo de confianza del 95%

Tratamiento	Pérdida ( $\mu\text{m}$ )
$\text{FeCl}_3$	$9.5 \pm 0.7$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$8.7 \pm 0.7$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$2.4 \pm 0.6$
$\text{HCl}$	$5.8 \pm 0.4$
$\text{HNO}_3$	$3.3 \pm 0.4$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$0.7 \pm 0.2$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$0.89 \pm 0.03$
$\text{NaHSO}_3$	$2.81 \pm 0.07$

Se ha realizado una clasificación preliminar de la agresividad de los tratamientos de patinado en función de la pérdida de espesor inicial del acero, la cual se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17. Clasificación de la agresividad de los tratamientos acelerados de patinado en función de la pérdida de espesor del acero patinable tras su aplicación

Tratamiento	Agresividad
$\text{FeCl}_3$	Alta
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Alta
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Media
$\text{HCl}$	Alta
$\text{HNO}_3$	Media
$\text{H}_2\text{O}_2$	Baja
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Baja
$\text{NaHSO}_3$	Media

Los tratamientos más agresivos han sido los correspondientes a las sales ácidas. En cuanto a los tratamientos con ácidos, es el  $\text{HCl}$  el que mayor agresividad experimenta. Por último, los tratamientos con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  han resultado los menos agresivos, experimentando muy poca pérdida de espesor del acero.

### 3. Espectroscopía Raman

La Tabla 18 indica las fases identificadas por espectroscopía Raman en la superficie de las herrumbres generadas tras los tratamientos acelerados de patinado.

Tabla 18. Fases identificadas en la superficie de las pátinas analizadas por espectroscopía Raman

	$\text{FeCl}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HCl}$	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{NaHSO}_3$
$\gamma\text{-FeOOH}$	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
$\beta\text{-FeOOH}$	✓			✓				
$\alpha\text{-FeOOH}$		✓			✓			
Otros				✓	✓	✓	✓	✓

Las pátinas en general presentan espectros con relación señal/ruido muy baja, esto puede ser debido a un tamaño de partícula muy pequeño [120] o a poca concentración de la muestra. Para

obtener buenos espectros ha sido necesario hacer 10 acumulaciones, controlando mucho la intensidad del láser para evitar transformaciones térmicas [117, 118].

### **1. Lepidocrocita**

En todas las pátinas se ha detectado la fase lepidocrocita. La relación señal/ruido de los espectros varía según la agresividad del tratamiento: los tratamientos más agresivos proporcionan oxihidróxidos de hierro en mayor concentración y cristales más grandes, resultando en espectros con mejor calidad. En las pátinas de los tratamientos clasificados inicialmente como de baja agresividad, ha sido necesario hacer los análisis en la parte baja de la probeta, donde se acumula el agua tras los ciclos de limpieza con agua y la corrosión es más abundante.

### **2. Goetita**

La goetita ha sido identificada abundantemente en los productos de corrosión generados por los tratamientos de patinado que poseen iones nitrato en su composición, es decir,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$ .

### **3. Akaganeita**

Como era de esperar, en los compuestos cuyo tratamiento implicaba la presencia de cloruros ( $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$ ) se ha detectado abundante akaganeita.

### **4. Otras señales detectadas**

Se han detectado algunas señales cuya asignación no es sencilla, ya que o bien su intensidad es muy baja, o bien no se corresponden con los compuestos esperados en la muestra. Entre estas señales, la más interesante es la que aparece a  $710\text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros en los que se detecta la señal en  $710\text{ cm}^{-1}$  son complicados de asignar debido a que tienen mucho ruido de fondo y a que esta señal es ancha y está poco definida. Se puede asignar a varias fases de hierro como son la feroxihita, la maghemita y la ferrihidrita. En la Tabla 19 se muestran las señales recogidas en la bibliografía para estos compuestos.

Tabla 19. Señales de los compuestos feroxihita, maghemita y ferrihidrita según la bibliografía. Señales más intensas en negrita

Fases	Señales	Referencias
Feroxihita ( $\delta$ -FeOOH)	400, <b>680</b>	[125]
	<b>680</b> , 1350	[143]
Maghemita ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	380, 460, 510, <b>670</b> , <b>720</b>	[125]
	377, 510, <b>670</b> , <b>715</b>	[126]
	670-720, 1400	[143]
	380, 460, 510, <b>670</b> , <b>720</b> , 1160, 1400	[123]
	350, 512, <b>665</b> , <b>730</b>	[85]
Ferrihidrita (Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> •4H <sub>2</sub> O)	370, 510, <b>710</b> , 1350	[125]
	361, 508, <b>707</b> , 1045	[122]
	370, 510, <b>710</b>	[85]
	370, 510, <b>710</b>	[144]

La señal identificada en las muestras se asigna a la fase ferrihidrita, ya que la señal aparece a un número de onda más alto que el de la feroxihita y no se observan dos señales como correspondería a la fase maghemita. Esta asignación se comentará en mayor profundidad en el capítulo de discusión (apartado 7. Distribución de fases en la herrumbre).

## 4. Difracción de rayos X

Se han analizado las herrumbres generadas sobre el acero patinable tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado. No se pudo hacer análisis en el acero para el tratamiento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ya que la herrumbre generada no presentaba productos de corrosión suficientes para ello. Las pátinas de los tratamientos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH y NaHSO<sub>3</sub> fueron analizadas mediante DRX por incidencia rasante debido al bajo espesor de la capa de productos de



corrosión, mientras que en el resto de muestras herrumbradas se utilizó la orientación Bragg-Brentano. La Tabla 20 muestra la cuantificación de las fases detectadas mediante el método Rietveld.

Tabla 20. Composición en % por el método Rietveld de las fases de las pátinas formadas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado

Tratamiento	Lepidocrocita	Goetita	Akaganeita	Espinela
FeCl <sub>3</sub>	19.63	4.25	71.50	4.63
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	19.65	78.76	-	1.51
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70.32	17.58	-	12.39
HCl	33.05	10.84	55.59	0.46
HNO <sub>3</sub>	52.50	41.85	-	5.64
CH <sub>3</sub> COOH	-	-	-	100
NaHSO <sub>3</sub>	69.26	22.67	-	8.07

Tal y como se había comprobado en la caracterización por espectroscopía Raman, todas las muestras presentan lepidocrocita. Los tratamientos que tienen iones cloruros presentan también una gran cantidad de akaganeita, especialmente el tratamiento con FeCl<sub>3</sub>, ya que la aportación de cloruros es mayor que en la del tratamiento con HCl. A pesar de que en espectroscopía Raman únicamente se había detectado goetita en las herrumbres generadas por los tratamientos con iones nitrato, en DRX todas las pátinas presentan esta fase. La cantidad de goetita en las herrumbres es muy variable, pero destaca el gran porcentaje cuantificado en las herrumbres de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub>. Otra de las fases cuantificadas es la espinela, este sistema cristalino puede deberse a la magnetita o a la maghemita (su identificación se discutirá detalladamente en la sección de discusión). En el caso de la pátina generada con CH<sub>3</sub>COOH, aunque la cuantificación de la espinela sea del 100%, se ha de tener en cuenta que la capa de productos de corrosión era de muy bajo espesor, siendo la ferrita procedente del metal base la señal mayoritaria del difractograma.

## 5. Microscopia electrónica de barrido

En los análisis por SEM de la superficie de las pátinas generadas por la aplicación de tratamientos acelerados de patinado, se han observado distintas morfologías. En todas las herrumbres se observan grietas de distinto grosor y en la mayoría de ellas también poros. Al observar la

superficie a bajo número de aumentos, se ha realizado la distinción entre herrumbres cuya superficie es tupida y aquellas en la que la herrumbre presenta fracturas. Al aumentar el número de aumentos, es posible distinguir grietas y poros. La Figura 33 muestra un ejemplo de las distintas superficies consideradas.

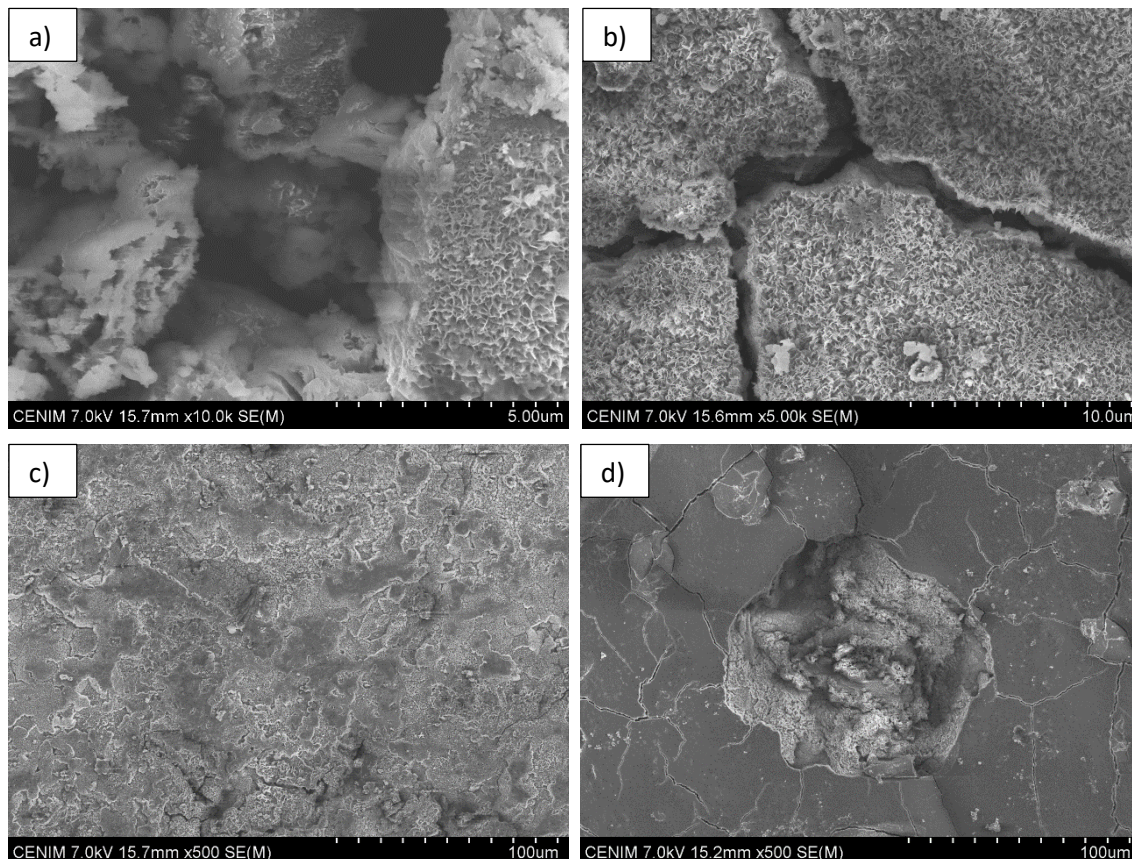


Figura 33. Ejemplos de las micrografías consideradas para la descripción de las características superficiales de las pátinas formadas tras la aplicación de tratamientos acelerados de patinado. Ejemplo de a) poro, b) grieta, c) herrumbre compacta y d) herrumbre agrietada

Los cristales de los productos de corrosión de todas las herrumbres mostraban una morfología tipo rosa del desierto, con tamaño de cristales muy variable. Se han encontrado en algunos casos morfologías distintas, como la que corresponde a la pátina formada por la herrumbre de HCl, en la que se ha observado cristales con forma de cigarro, descritos en la bibliografía como akaganeita [5, 74]. O como en el caso de la muestra tratada con  $\text{HNO}_3$ , en la que se han observado cristales con morfología tubular. La Figura 34 muestra los ejemplos de las morfologías observadas.

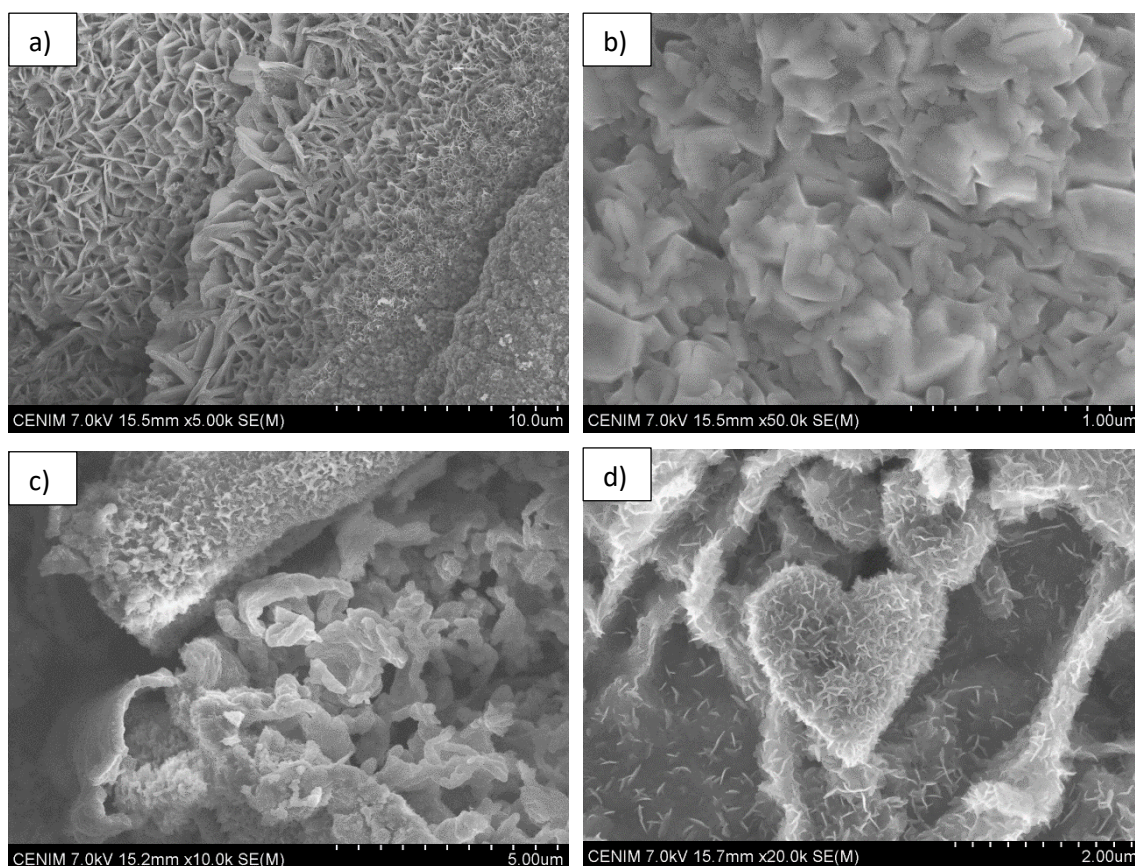


Figura 34. Ejemplo de las morfologías observadas en la superficie de las pátinas formadas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado. Ejemplo de a) morfología de rosa del desierto, b) morfología de cigarro, c) morfología tubular y d) “Corazón de lepidocrocita” Fotografía seleccionada en el certamen FOTCIENCIA 2020

La Tabla 21 muestra la clasificación de las pátinas que se ha realizado atendiendo a las características observadas en su superficie.

Tabla 21. Resumen de las características superficiales de las herrumbres observadas en el SEM según los ejemplos de la Figura 33 y la Figura 34

Tratamiento	Poros	Diámetro (μm)	Grietas	Ancho (μm)	Superficie	Morfología
FeCl <sub>3</sub>			✓	10	Agrietada	Rosa del desierto
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	✓	20	✓	10	Agrietada	Rosa del desierto
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	✓	5	✓	5	Compacta	Rosa del desierto
HCl	✓		✓	10	Agrietada	Rosa del desierto Cigarro
HNO <sub>3</sub>	✓	15	✓	5	Agrietada	Rosa del desierto Tubular
NaHSO <sub>3</sub>	✓	20	✓	5	Compacta	Rosa del desierto

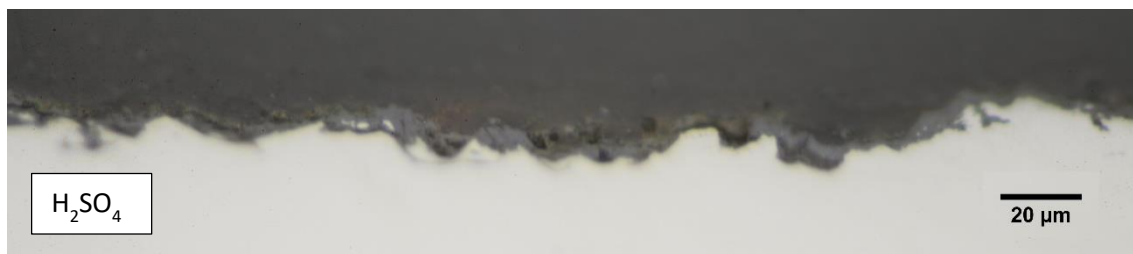
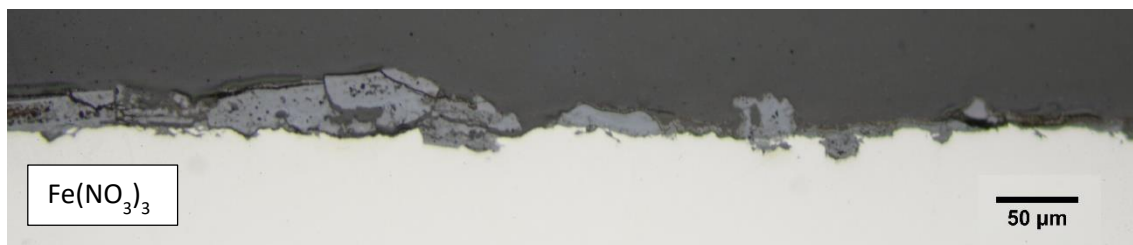
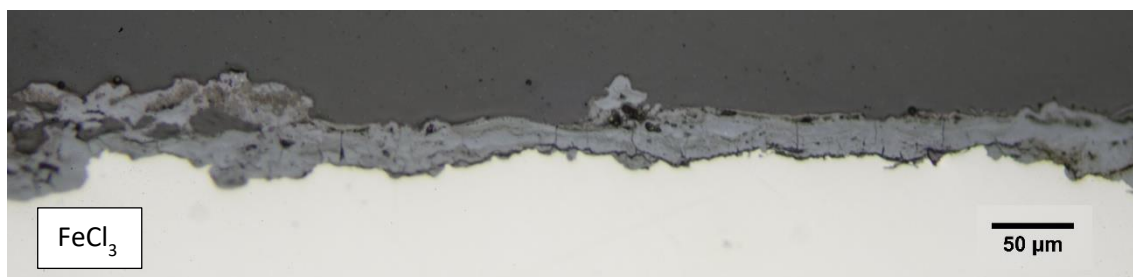


Se han observado grietas en todas las pátinas, con una anchura variable entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ . La no observación de poros no excluye su existencia, pero su detección la confirma. El diámetro de los poros tampoco es concluyente, ya que son menos abundantes y su análisis no es tan representativo como en el caso de las grietas. La consideración de herrumbre agrietada o compacta hace referencia únicamente a la parte superficial de la pátina, lo cual no implica que sea extrapolable a todo el volumen de esta.

## 6. Análisis de la sección transversal

### 6.1. Microscopía óptica

La Figura 35 muestra micrografías ópticas representativas de la sección transversal de las pátinas generada tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado.



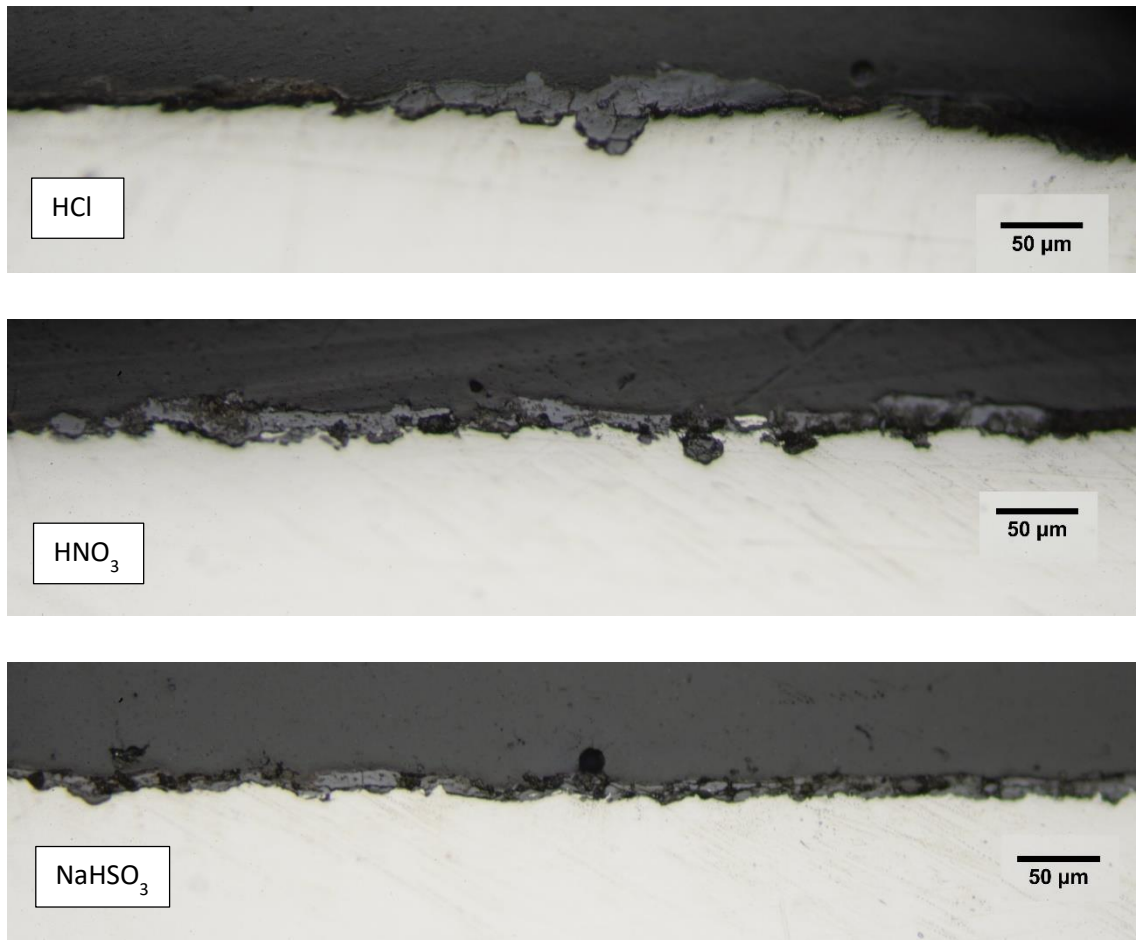


Figura 35. Micrografías ópticas representativas de la sección transversal de las herrumbres formadas tras la aplicación de los distintos tratamientos acelerados de patinado

Los tratamientos con sales, es decir,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , son los más agresivos y las pátinas que generan son de mayor espesor. Estas herrumbres tienen espesor variable, observándose zonas de mayor y menor espesor (entre 30 y 70  $\mu\text{m}$  para el  $\text{FeCl}_3$  y entre 10 y 50  $\mu\text{m}$  para el  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ).

En la pátina de  $\text{HCl}$ , con un espesor intermedio y variable entre 5 y 50  $\mu\text{m}$ , se observan fisuras en las zonas de mayor espesor. En las pátinas con menor espesor, como es el caso de los tratamientos de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NaHSO}_3$ , se observan espesores aproximados de 10  $\mu\text{m}$  en ambos casos.

Por el contrario, la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es excepcionalmente fina y la observación tuvo que realizarse a un mayor número de aumentos. Se trata de una herrumbre bastante homogénea en cuanto a su espesor, que apenas llega a 10  $\mu\text{m}$  en sus zonas de mayor volumen. Debido a la baja cantidad de productos de corrosión, en las muestras con herrumbres más finas no es posible observar si hay presencia o no de grietas en la pátina.

El espesor de las pátinas observadas con el microscopio óptico se ha confirmado con la medida de espesor mediante inducción magnética. En la Tabla 22 se muestran los resultados de espesor

de las herrumbres generadas debido a la aplicación de los tratamientos de patinado sobre la superficie del acero patinable.

Tabla 22. Valores medios de espesor obtenidos con sonda de inducción magnética de las pátinas formadas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado. Error con un intervalo de confianza del 95%

Tratamiento	Media ( $\mu\text{m}$ )
$\text{FeCl}_3$	$36.9 \pm 0.7$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$32 \pm 1$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$5.4 \pm 0.2$
$\text{HCl}$	$22 \pm 1$
$\text{HNO}_3$	$12.4 \pm 0.9$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$2.8 \pm 0.2$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$2.9 \pm 0.2$
$\text{NaHSO}_3$	$10.4 \pm 0.4$

En el caso de las herrumbres de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , debido al fino espesor de las pátinas generadas, no se pudo hacer un análisis de la sección transversal. El análisis mediante sonda por inducción magnética está dentro del error instrumental del equipo, con lo que estos datos se tomarán como aproximados, haciendo referencia a un espesor de la herrumbre muy pequeño o inexistente.

## 6.2. Espectroscopía Raman

Se ha realizado un análisis general por espectroscopía Raman en toda la sección transversal, para tener una idea global de la distribución de las fases en la pátina y así seleccionar zonas representativas para su estudio. Las fases identificadas en las herrumbres generadas tras la aplicación de los tratamientos de patinado se resumen en la Tabla 23.

Tabla 23. Fases identificadas por espectroscopía Raman en la sección transversal de las pátinas formadas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado

Tratamiento	Lepidocrocita	Goetita	Akaganeita	Ferrihidrita
FeCl <sub>3</sub>	✓		✓	✓
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	✓	✓		✓
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	✓			✓
HCl	✓	✓	✓	✓
HNO <sub>3</sub>	✓	✓		✓
NaHSO <sub>3</sub>	✓	✓		✓

En todas las pátinas se ha detectado lepidocrocita en la parte externa de la herrumbre, mientras que en las zonas de mayor espesor se ha detectado, además, ferrihidrita en la parte interna. En las pátinas en las que se ha detectado goetita, esta suele estar igualmente en la zona interna de la herrumbre. Las herrumbres de menor espesor proporcionan espectros con mezcla de fases y es más complicado encontrar fases puras, quizás debido a que los dominios de cada fase son también más pequeños.

### 6.3. Mapeo por espectroscopía Raman de la sección transversal

Se han utilizado dos programas de ordenador para el análisis de resultados de mapeo por espectroscopía Raman de la sección transversal: el programa Wire 3.4 del equipo Renishaw utilizado en las medidas, y el programa Multicorr desarrollado en grupo LAPA. El programa Multicorr realiza un análisis de componentes principales, el cual genera un espectro suma de todos los espectros del área de mapeo. Los resultados de las distintas pátinas analizadas se han organizado atendiendo a la similitud de dicho espectro suma, ya que esta similitud implica que la composición de las fases presentes en la herrumbre sea también similar. A continuación, se desarrolla la información obtenida de cada grupo.

### 6.3.1. Pátinas con señales intensas de akaganeita: $\text{FeCl}_3$ y $\text{HCl}$

La Figura 36 muestra la sección transversal completa de las pátinas, en la que se han señalado las dos zonas de análisis de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  y de  $\text{HCl}$ . Los resultados que se muestran a continuación corresponden a la zona de mapeo señalada en color rojo cuyas condiciones de análisis se muestran en la Tabla 24.

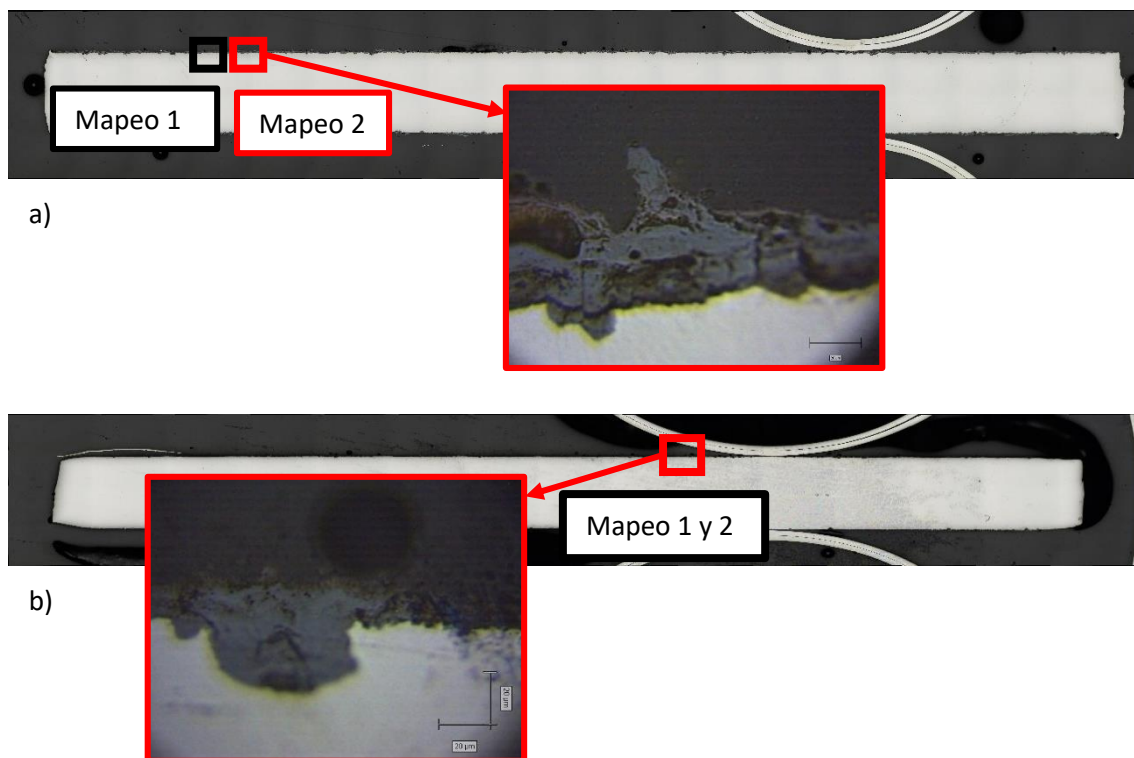


Figura 36. Mosaico de la sección transversal de las pátinas tras la aplicación del tratamiento acelerado de patinado y zonas analizadas por mapeo de espectroscopía Raman en a)  $\text{FeCl}_3$  y b)  $\text{HCl}$

Tabla 24. Condiciones de mapeo por espectroscopía Raman en la sección transversal de las zonas de análisis descritas a continuación para la pátina de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$

Condiciones de mapeo	$\text{FeCl}_3$	$\text{HCl}$
Nº acumulaciones	1	1
Tiempo de acumulación	20 s	40 s
Potencia láser	80 $\mu\text{W}$	80 $\mu\text{W}$
Objetivo	50x	50x
Espaciado de espectros	1 x 1 $\mu\text{m}$	1 x 1 $\mu\text{m}$
Nº espectros totales	3185	1334



Con el programa Wire 3.4 se han seleccionado los rangos de números de onda de las fases previamente identificadas en las pátinas de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$ : lepidocrocita, akaganeita y ferrihidrita (Figura 37 y Figura 38). Sin embargo, puesto que la principal señal de la ferrihidrita coincide con una de las principales señales de la akaganeita, ha sido necesario acotar los rangos de números de onda para dos de las señales de la akaganeita.

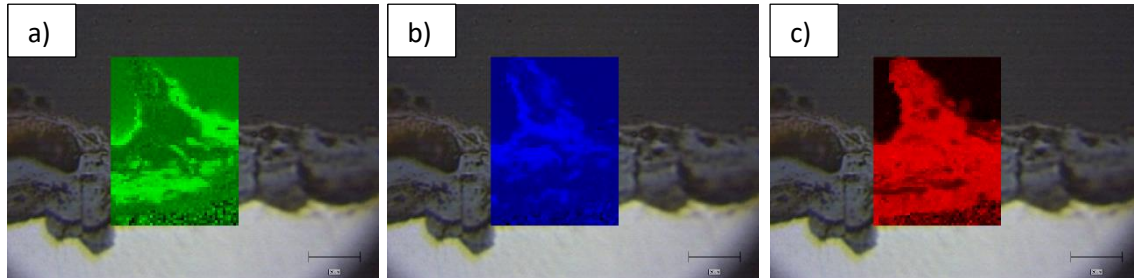


Figura 37. Imágenes de las zonas de mapeo de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  con espectros más intensos a color para los rangos de las fases a) lepidocrocita ( $230\text{-}278\text{ cm}^{-1}$ ), b) akaganeita ( $286\text{-}345\text{ cm}^{-1}$ ) y c) akaganeita y ferrihidrita ( $636\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ )

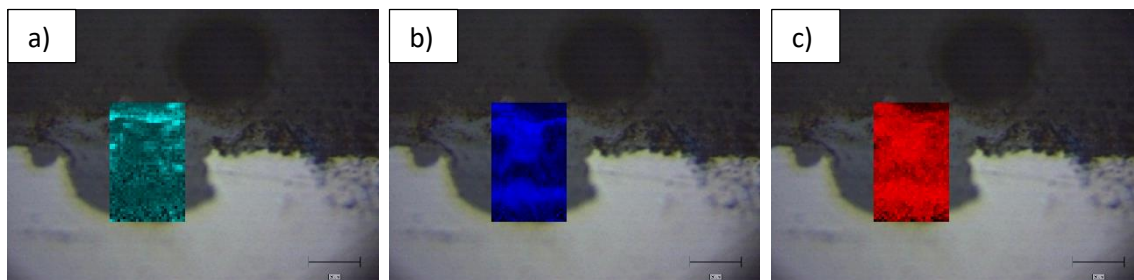


Figura 38. Imágenes de las zonas de mapeo de la pátina de  $\text{HCl}$  con espectros más intensos a color para los rangos de las fases a) lepidocrocita ( $220\text{-}272\text{ cm}^{-1}$ ), b) akaganeita ( $280\text{-}354\text{ cm}^{-1}$ ) y c) akaganeita y ferrihidrita ( $671\text{-}784\text{ cm}^{-1}$ )

En ambas pátinas la lepidocrocita se localiza en la parte externa de la herrumbre, sin embargo, mientras que la pátina de  $\text{FeCl}_3$  (Figura 37 a) presenta gran cantidad de lepidocrocita, la cual se localiza también en la parte interna de la pátina, en el caso del  $\text{HCl}$  (Figura 38 a) la imagen apenas presenta color, lo que indica poca cantidad de esta fase. En el caso de la fase akaganeita en ambas pátinas se localiza en la parte externa, pero se observa que en la pátina de  $\text{HCl}$  hay mayor cantidad de esta fase en la parte interna (Figura 38 b). Por otro lado, tanto en la pátina de  $\text{FeCl}_3$  como en la de  $\text{HCl}$  en rango de números de onda asociados a la ferrihidrita y a la akaganeita están en toda la sección transversal (Figura 37 c y Figura 38 c).

En el programa Multicorr se ha hecho en las dos herrumbres aceleradas un análisis de seis componentes principales. La Figura 39 muestra el espectro suma generado en el ACP para cada una de las pátinas aceleradas en el área analizada.

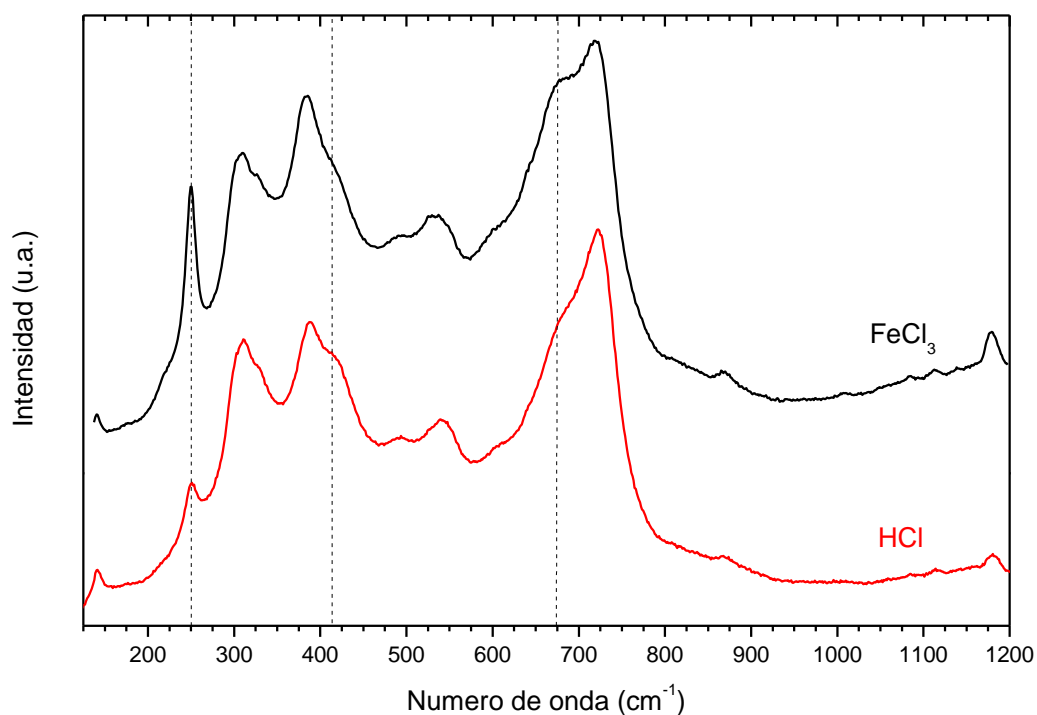


Figura 39. Espectro suma generado en el ACP de las pátinas de  $\text{FeCl}_3$  (negro) y  $\text{HCl}$  (rojo) con líneas de puntos para los números de onda a 250, 414 y  $675\text{ cm}^{-1}$

El espectro suma generado por el ACP de las pátinas aceleradas (Figura 39) confirma las observaciones realizadas en el programa Wire 3.4, es decir, que la sección transversal de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  analizada tiene mayor cantidad de lepidocrocita que la pátina de  $\text{HCl}$ . Esta información se deduce de la intensidad relativa de los espectros suma, ya que el de  $\text{FeCl}_3$  tiene mayor intensidad en la señal a  $250\text{ cm}^{-1}$  (señal de lepidocrocita), mientras que el de  $\text{HCl}$  tiene mayor intensidad en la señal de  $414\text{ cm}^{-1}$  (señal de akaganeita). Respecto a la señal a  $675\text{ cm}^{-1}$ , la mayor intensidad que presenta el espectro de  $\text{FeCl}_3$  puede deberse a la señal de lepidocrocita en  $650\text{ cm}^{-1}$ , a la señal de ferrihidrita en  $710\text{ cm}^{-1}$  o a una mezcla de las dos fases.

Para conocer en mayor profundidad las fases presentes en la sección transversal es necesario hacer un análisis más exhaustivo de los componentes principales generados en el análisis de cada pátina. La Figura 40 y la Tabla 25 muestran los espectros de cada componente principal generados por el ACP en las dos herrumbres aceleradas, así como la covarianza de cada CP en el área analizada y sus señales más intensas.

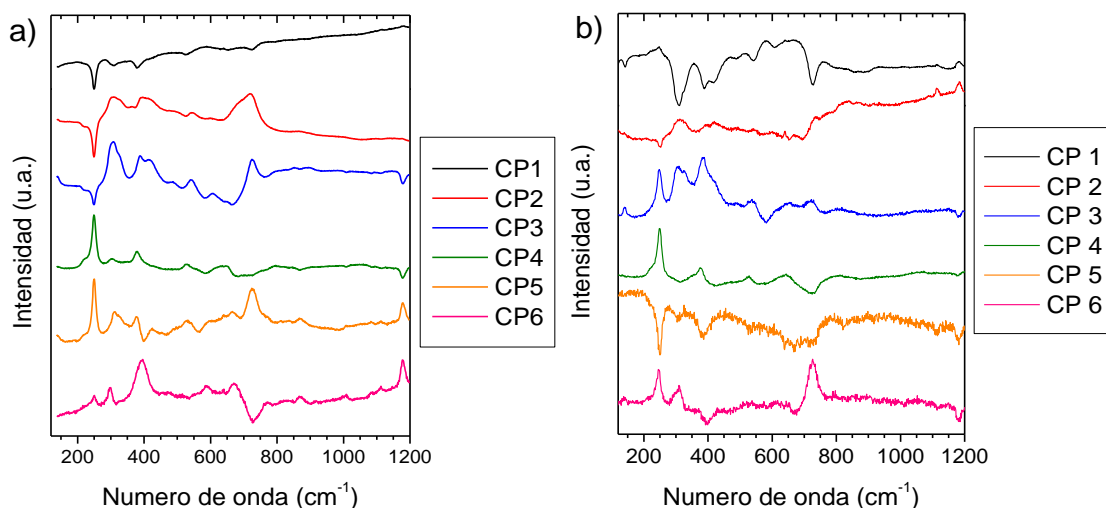


Figura 40. Espectros de los seis componentes principales generados en el análisis de la pátina de a)  $\text{FeCl}_3$  y b)  $\text{HCl}$

Tabla 25. Covarianza y señales de los espectros generados en el ACP de cada componente principal en el análisis de la sección transversal de las pátinas de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$

Componente principal	$\text{FeCl}_3$		$\text{HCl}$	
	Covarianza	Señales ( $\text{cm}^{-1}$ )	Covarianza	Señales ( $\text{cm}^{-1}$ )
CP1	45.66	-	37.76	-
CP2	28.07	304, 398, 720	20.60	-
CP3	14.13	305, 388, 420, 540, 726	8.88	140, 250, 305, 328, 386, 536, 725
CP4	3.06	250, 380	4.81	250
CP5	1.34	250, 725	1.33	-
CP6	0.64	390	0.72	250, 308, 728

En ambas herrumbres aceleradas el CP1 muestra un espectro sin señales características de ninguna fase, lo que indica que los espectros tienen mucho ruido de fondo. Además, las dos pátinas presentan perfiles de los CP con gran cantidad de señales de akaganeita, con o sin mezcla de lepidocrocita. El CP5 de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  muestra un perfil muy similar a lepidocrocita mezclada con ferrihidrita, con lo que se espera encontrar cierta cantidad de mezcla de ambas fases en la sección transversal de esta herrumbre, mientras que el CP6 muestra una señal y un perfil del espectro muy característico de goetita, la cual no se había identificado previamente.

Unificando toda la información obtenida hasta el momento, se ha construido la imagen de la sección transversal de las dos pátinas en la que se muestra la distribución de las fases (Figura 41) y los espectros de cada dominio asignado (Figura 42).

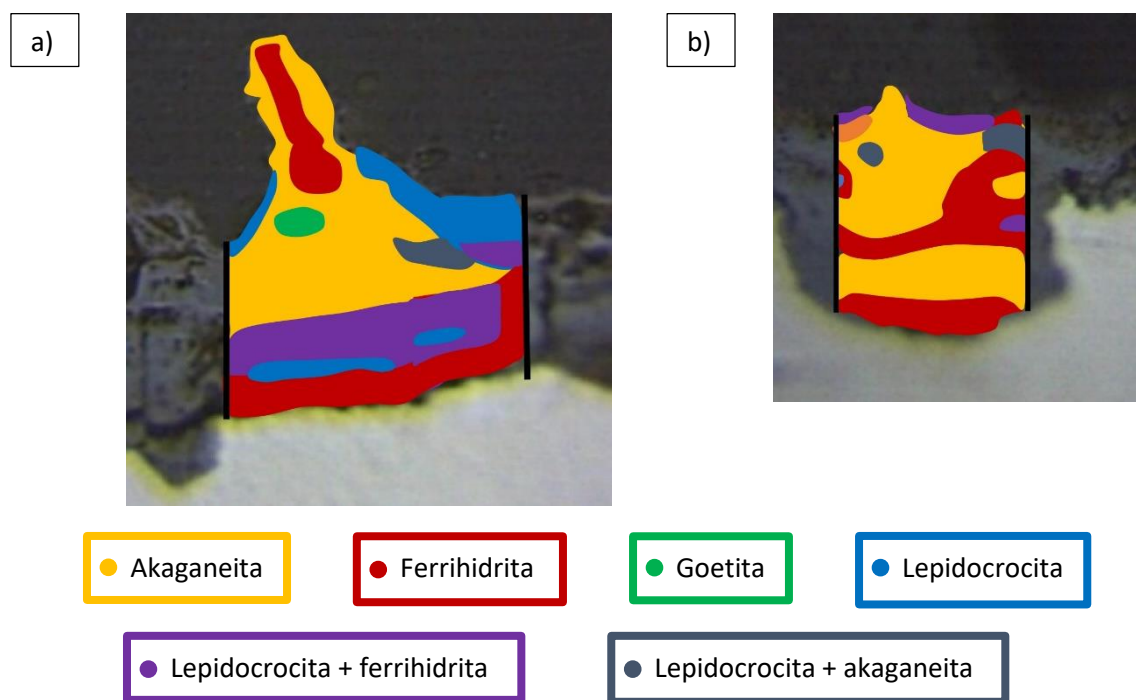


Figura 41. Construcción de la imagen de la sección transversal con la distribución de los dominios de las distintas fases asignadas para las pátinas de a)  $\text{FeCl}_3$  y b)  $\text{HCl}$

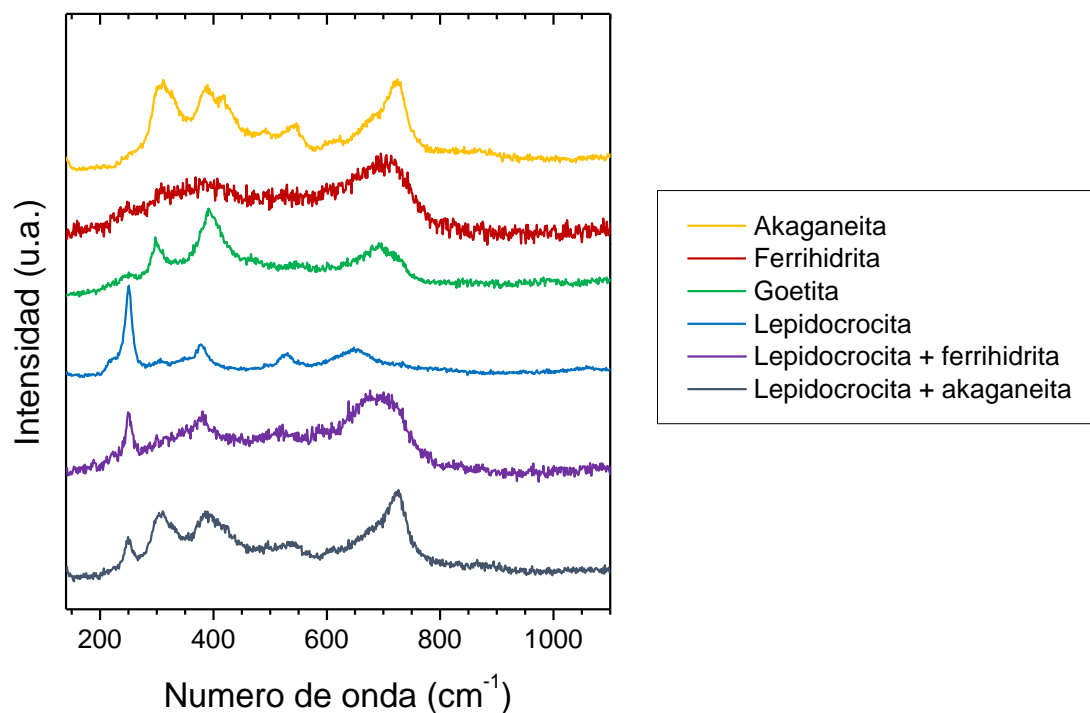


Figura 42. Espectros de los distintos dominios asignados en la imagen de la sección transversal de las pátinas de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$

Las dos pátinas presentan ferrihidrita en la zona más interna de la herrumbre y en contacto con el metal base. Sin embargo, en la pátina de  $\text{FeCl}_3$  la fase inmediatamente superior es lepidocrocita, a diferencia de la pátina de  $\text{HCl}$  en la que se localiza akaganeita. En la parte central de  $\text{FeCl}_3$  se localiza principalmente akaganeita, con un pequeño dominio de goetita, mientras que en la parte exterior de la herrumbre se ha identificado lepidocrocita, akaganeita, y un saliente de ferrihidrita. Por otro lado, en la pátina de  $\text{HCl}$  la parte central de la herrumbre se compone de akaganeita y ferrihidrita, al igual que la parte externa ya que apenas se ha identificado lepidocrocita.

### 6.3.2. Pátinas con señales intensas de goetita: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{HNO}_3$

Las pátinas de los tratamientos con  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$  generan gran cantidad de goetita, como se vio en el apartado de DRX (ver Tabla 20), por lo tanto, los espectros suma generados en el ACP de ambas pátinas son similares, por este motivo se han agrupado para su comparación. La Figura 43 muestra la localización de las zonas analizadas en la sección transversal de las dos herrumbres, los resultados que se muestran a continuación son los referidos a las zonas destacadas en color rojo. Por otro lado, la Tabla 26 indica las condiciones de mapeo de las dos zonas estudiadas.

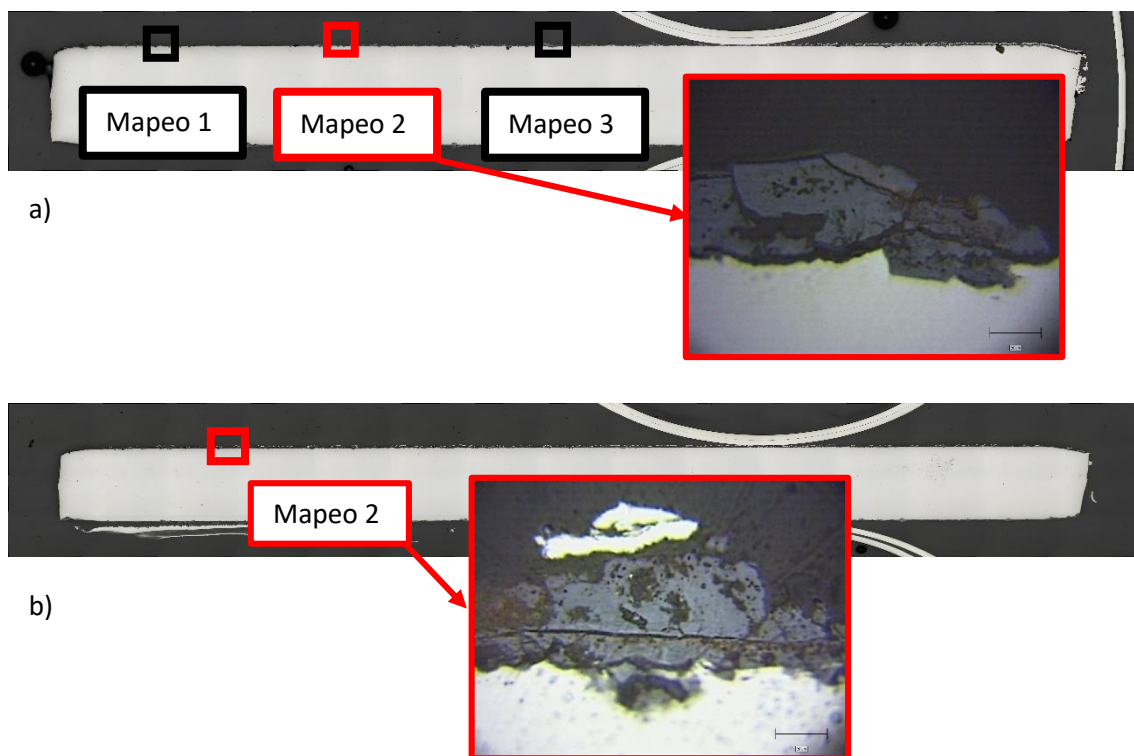


Figura 43. Mosaico de la sección transversal con la localización de las zonas de análisis por mapeo con espectroscopía Raman de las pátinas de a)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y b)  $\text{HNO}_3$

Tabla 26. Condiciones de mapeo por espectroscopía Raman en la sección transversal de las zonas de análisis descritas a continuación para la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$

Condiciones de mapeo	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{HNO}_3$
Nº acumulaciones	1	1
Tiempo de acumulación	50 s	20 s
Potencia láser	80 $\mu\text{W}$	80 $\mu\text{W}$
Objetivo	50x	50x
Espaciado de espectros	1 x 1 $\mu\text{m}$	1 x 1 $\mu\text{m}$
Nº espectros totales	4500	2904

Los rangos de números de onda seleccionados para su análisis en el programa Wire 3.4 corresponden a las señales más intensas de las fases identificadas previamente en ambas pátinas por espectroscopía Raman realizada de manera puntual: lepidocrocita, goetita y ferrihidrita (Figura 44 y Figura 45).

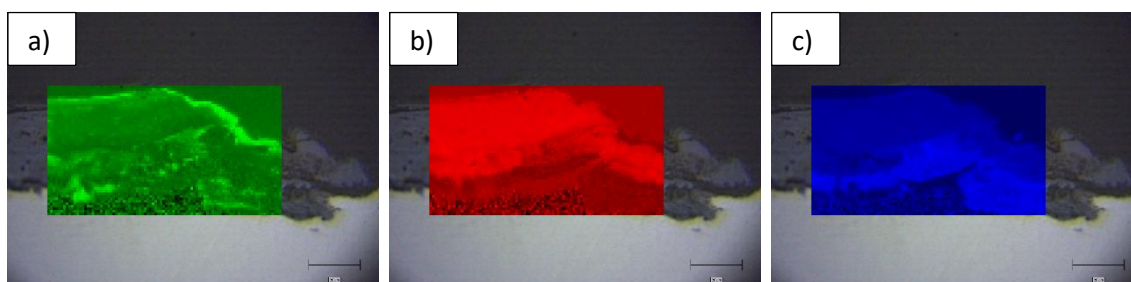


Figura 44. Imágenes de la zona de mapeo de la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  con espectros más intensos a color en los rangos de a) lepidocrocita (229-267  $\text{cm}^{-1}$ ), b) goetita (373-412  $\text{cm}^{-1}$ ) y c) ferrihidrita (645-770  $\text{cm}^{-1}$ )

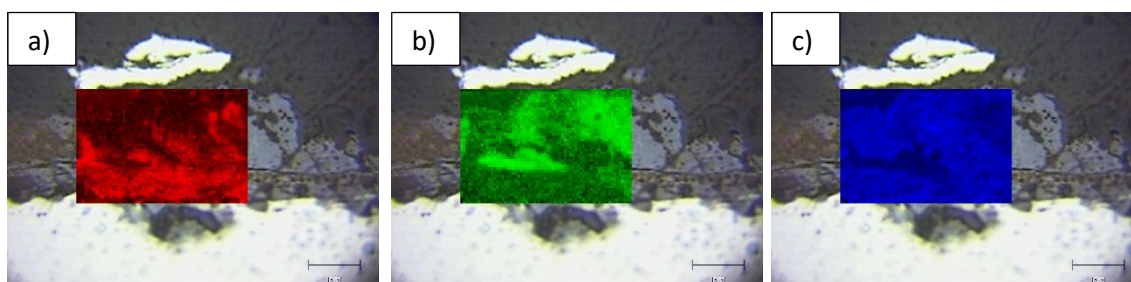


Figura 45. Imágenes de la zona de mapeo de la pátina de  $\text{HNO}_3$  con espectros más intensos a color para los rangos de a) lepidocrocita (226-281  $\text{cm}^{-1}$ ), b) goetita (351-444  $\text{cm}^{-1}$ ) y c) ferrihidrita (625-750  $\text{cm}^{-1}$ )

Existen diferencias apreciables entre ambas pátinas. La herrumbre acelerada de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  presenta poco contraste de color para la fase lepidocrocita, la cual se localiza principalmente en el exterior de la herrumbre. Sin embargo, en la pátina de  $\text{HNO}_3$  aparece gran cantidad de esta fase localizada en el interior de la herrumbre. Además, la fase goetita se localiza en ambos casos

en la parte central y externa de la pátina. Por otro lado, la ferrihidrita aparece en la parte más interna de la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  mientras que en la de  $\text{HNO}_3$  se localiza por toda la sección transversal.

Se ha procedido al ACP con el programa Multicorr. En la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  se ha realizado un análisis de cuatro CP mientras que en la pátina de  $\text{HNO}_3$  el análisis ha sido de siete CP. Debido a la presencia de grietas en la zona analizada de la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , la influencia de los espectros de la resina es muy alta y la información generada en el análisis puede ser errónea. De este modo, se ha tenido que llegar a un compromiso entre disminuir el número de componentes principales y eliminar espectros con señales que corresponden a la resina. La Figura 46 muestra los espectros suma generados por el ACP para las pátinas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$ .

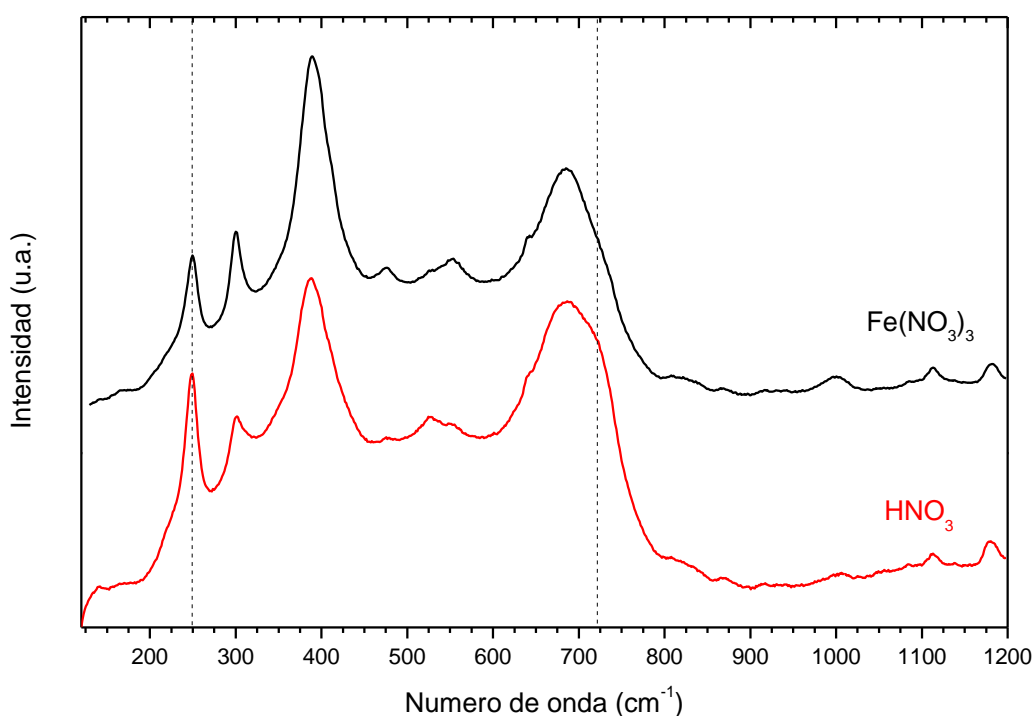


Figura 46. Espectro suma generado en el ACP de las pátinas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (negro) y  $\text{HNO}_3$  (rojo) con líneas de puntos para los números de onda a 250 y 720  $\text{cm}^{-1}$

Los dos espectros son muy similares, indicando que las fases presentes en las secciones transversales son muy similares. Las diferencias radican en la señal a 250  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la lepidocrocita y en la señal a 720  $\text{cm}^{-1}$  atribuible a la ferrihidrita. En la pátina de  $\text{HNO}_3$  ambas señales tienen mayor intensidad relativa, por lo que es posible que las fases lepidocrocita y ferrihidrita estén en mayor proporción en esta herrumbre.

Para un mejor análisis de las fases presentes en la sección transversal es necesario un estudio en mayor profundidad de los CP generados en el análisis. La Figura 47 muestra los espectros

generados por el ACP en cada pátina mientras que la Tabla 27 indica la covarianza de cada CP y sus señales más intensas.

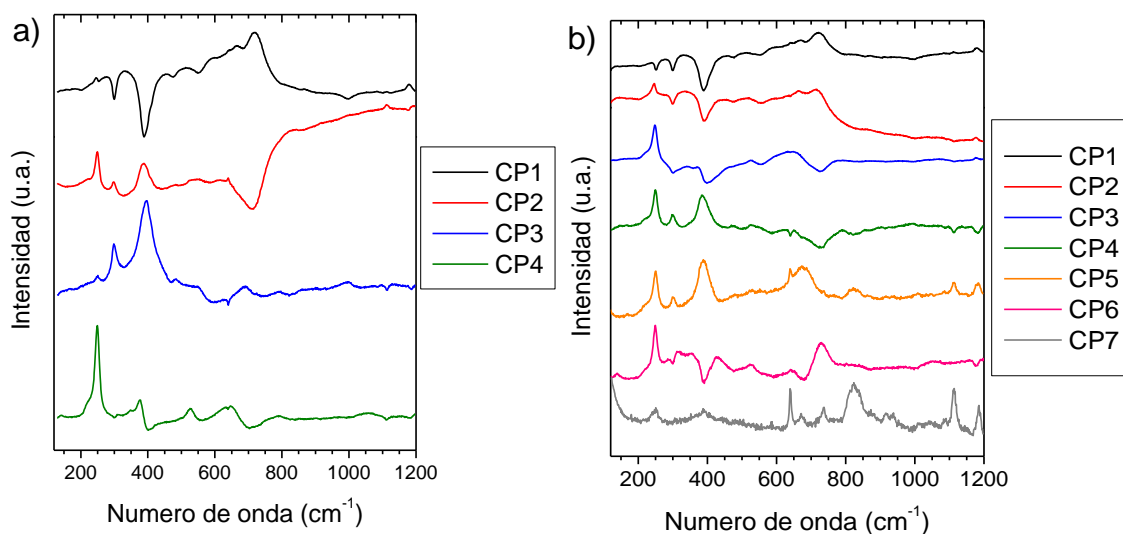


Figura 47. Espectros componentes principales generados en el análisis de la pátina de a) cuatro CP para  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y b) siete CP para  $\text{HNO}_3$

Tabla 27. Covarianza y señales de los espectros generados en el ACP de cada componente principal en el análisis de la sección transversal de las pátinas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$

Componente principal	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$		$\text{HNO}_3$	
	Covarianza	Señales ( $\text{cm}^{-1}$ )	Covarianza	Señales ( $\text{cm}^{-1}$ )
CP1	69.98	720	49.20	720
CP2	21.89	250, 389	24.06	246, 664, 718
CP3	2.64	300, 390	10.97	247
CP4	1.42	250, 380	2.71	250, 300, 385
CP5			1.00	250, 300, 390, 674
CP6			0.89	250, 729
CP7			0.28	250

Las dos pátinas muestran un CP1 con alta covarianza que presenta una única señal a  $720\text{ cm}^{-1}$  asociada a la ferrihidrita. Sin embargo, en la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  esta señal no aparece en el resto de CP mientras que en la de  $\text{HNO}_3$  se observa en el CP2 y en el CP6. Los espectros de los componentes principales de la herrumbre acelerada de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  indican presencia de



lepidocrocita y goetita tanto puras como mezcladas, a diferencia de la pátina de  $\text{HNO}_3$  en la que los espectros muestran gran cantidad de señales, indicando abundante mezcla de fases.

Unificando la información proporcionada por los dos programas de análisis del mapeo se ha construido una imagen de la sección transversal en la que se indica la distribución de fases en las pátinas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$  (Figura 48), además de indicar los espectros asociados a cada dominio asignado (Figura 49).

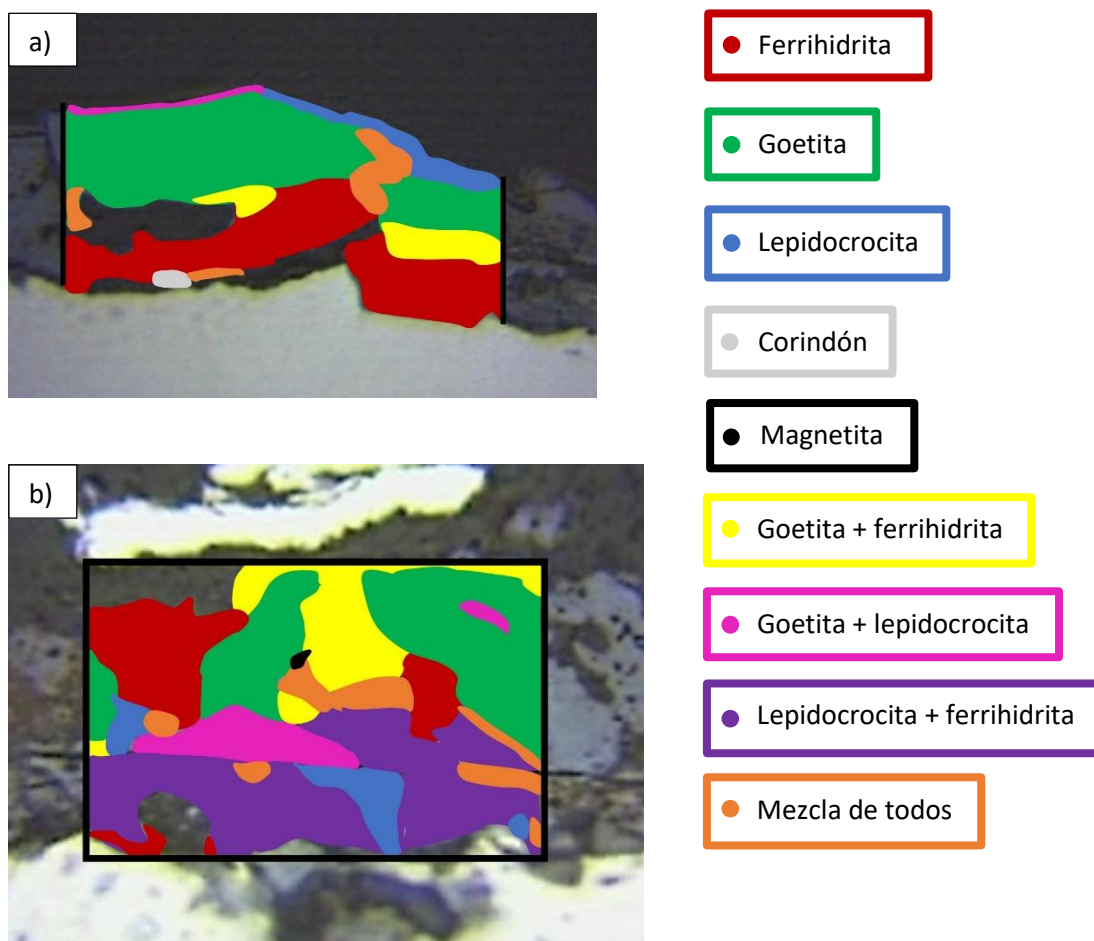


Figura 48. Construcción de la imagen de la sección transversal con la distribución de los dominios de las distintas fases asignadas para las pátinas de a)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y b)  $\text{HNO}_3$

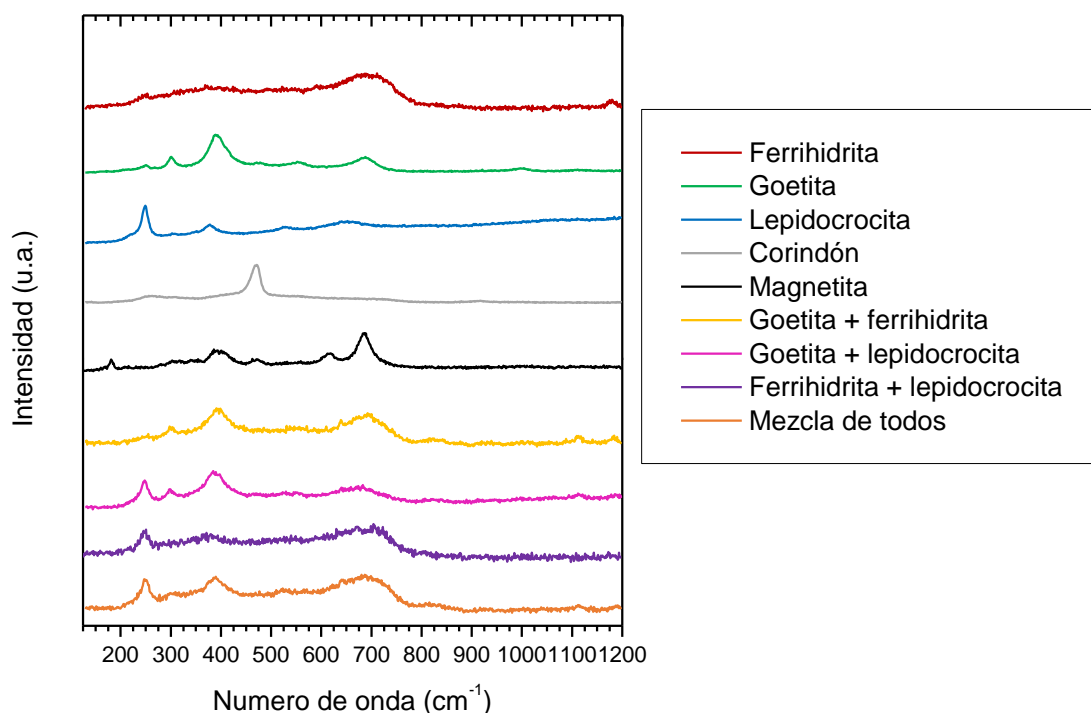


Figura 49. Espectros de los distintos dominios asignados en la imagen de la sección transversal de las pátinas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$

Las pátinas, a pesar de tener espectros del ACP similares, muestran una distribución de fases muy distinta entre ellas. La pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  presenta ferrihidrita en contacto con el metal base sobre la que hay una zona de goetita bastante pura en la parte central de la herrumbre, en la parte más externa hay una fina zona de lepidocrocita, tanto pura como mezclada. Se ha identificado además un pequeño dominio de corindón procedente del tratamiento de chorreado inicial para la eliminación de calamina. Por otro lado, la pátina de  $\text{HNO}_3$  presenta gran cantidad de mezcla de fases; la fase lepidocrocita, tanto pura como mezclada, se localiza preferencialmente en la parte interna de la herrumbre, mientras que ferrihidrita y goetita se localizan mayoritariamente en la parte central y externa de la herrumbre. En la parte central de esta pátina se ha detectado un pequeño dominio de magnetita, esta fase también se ha identificado en otra de las zonas de mapeo de la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , tal y como indica la Figura 50.

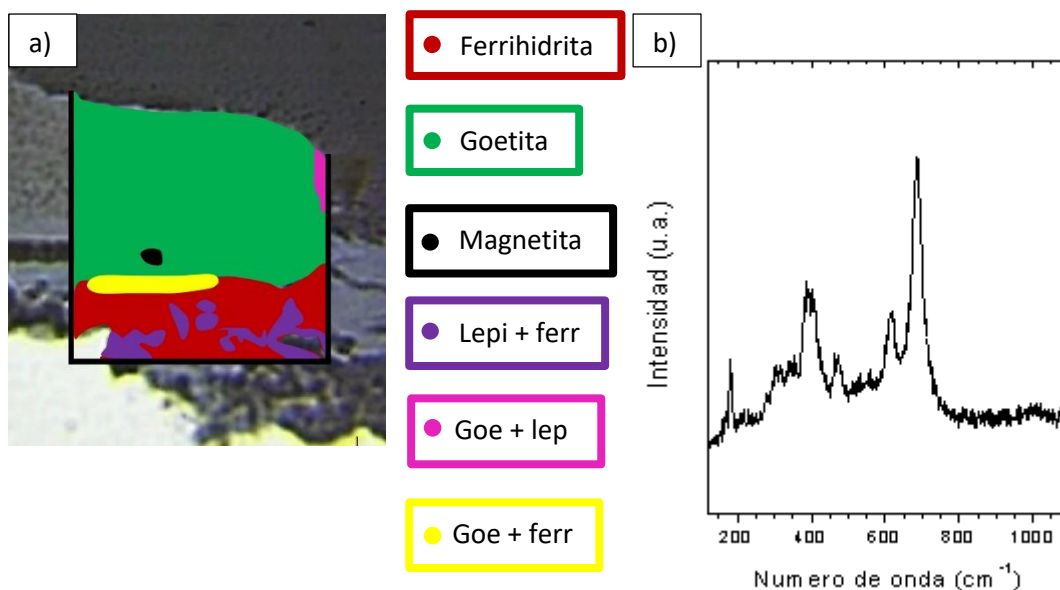


Figura 50. a) Sección transversal de la segunda zona de mapeo de la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , distribución de las fases identificadas en el área de análisis y b) espectro de la magnetita

Al igual que en el mapeo anterior de la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (Figura 48 a) en esta zona de análisis se ha detectado ferrihidrita en contacto con el metal base y abundante goetita por encima de la fase ferrihidrita. La lepidocrocita únicamente aparece como fase mezclada en la parte interna, asociada a la presencia de grietas.

### 6.3.3. Pátinas con señales intensas de ferrihidrita: $\text{H}_2\text{SO}_4$

Debido al fino espesor de la pátina únicamente se ha podido realizar únicamente un mapeo. Por este mismo motivo, ha resultado complicado eliminar la contribución de los espectros de la resina sin eliminar información de la herrumbre.

**Condiciones de mapeo:** 1 acumulación de 20 segundos, 80  $\mu\text{W}$  de potencia del láser, objetivo 100x (debido a que la herrumbre es más fina fue necesario mayores aumentos), espectros cada 1x1  $\mu\text{m}$ . Espectros totales 680.

Con el programa Wire 3.4 se han seleccionado los rangos de números de onda que corresponden a las señales más intensas de las fases detectadas previamente: lepidocrocita y ferrihidrita (Figura 51).

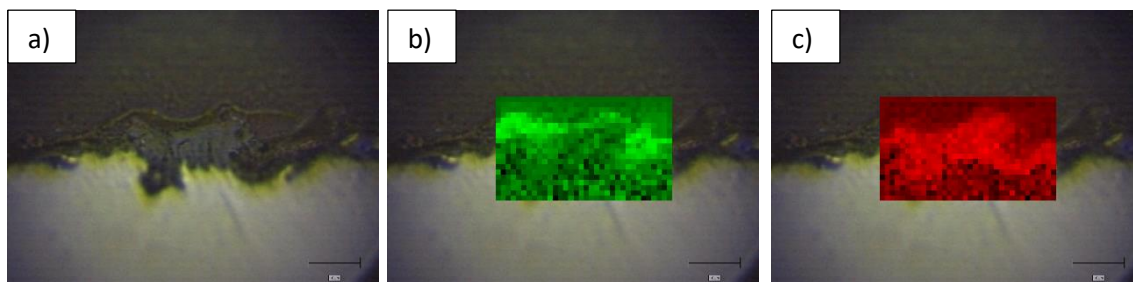


Figura 51. a) Área de análisis, b) Imágenes a color de la zona de mapeo con espectros más intensos para los rangos de lepidocrocita ( $225-273\text{ cm}^{-1}$ ) y c) ferrihidrita ( $644-780\text{ cm}^{-1}$ )

De manera general, la lepidocrocita parece localizarse en la parte externa de la pátina mientras que la ferrihidrita se localiza en la parte interna.

En el programa Multicorr se ha realizado un análisis de cinco componentes principales. Los espectros generados de cada componente y las señales de cada uno se muestran en la Figura 52 y en la Tabla 28.

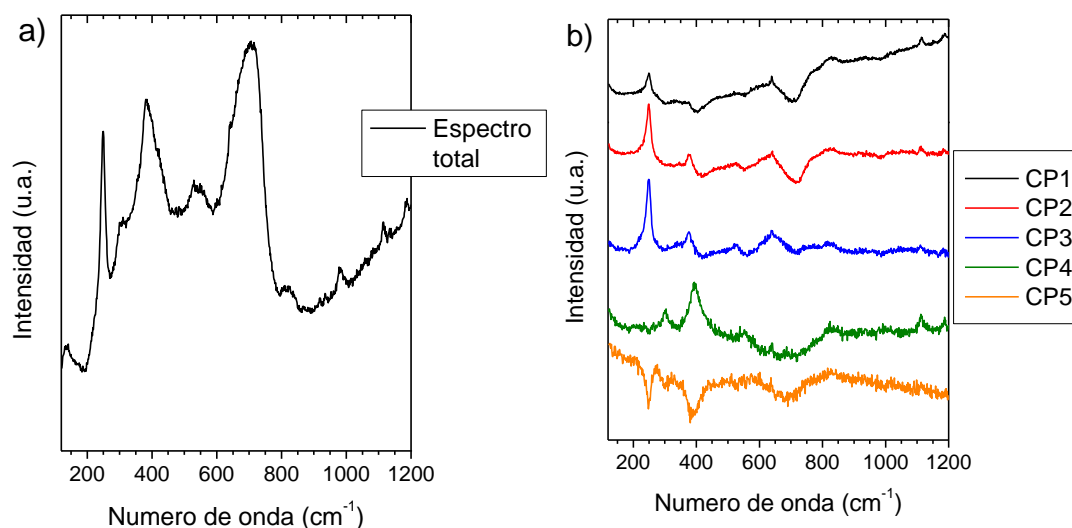


Figura 52. a) Espectro total generado por el ACP y b) espectro de los cinco componentes principales

Tabla 28. CP del análisis con la covarianza de cada grupo y las señales más intensas del espectro que se genera

Componente principal	Covarianza (%)	Señales ( $\text{cm}^{-1}$ )
Total	-	249, 300, 385, 480, 527, 552, 705
CP1	55.67	249, 639
CP2	16.34	249, 379, 642,
CP3	2.91	249, 379, 642
CP4	2.15	300, 393,
CP5	1.42	

El ACP genera un espectro suma con mucho ruido (Figura 52 a), lo que indica una mala relación señal/ruido en los espectros adquiridos en el mapeo. Este espectro tiene influencia de las señales de lepidocrocita, goetita y ferrihidrita ( $250, 385$  y  $705 \text{ cm}^{-1}$ ); cabe destacar que la goetita no se había identificado por espectroscopía Raman en esta muestra. Los CP1, 2 y 3 (Figura 52 b) muestran espectros propios de la lepidocrocita, con lo que debe de ser una fase abundante en la herrumbre. Ya que está presente en tres de los cinco componentes principales, es probable que se encuentre mezclada o con distintos grados de cristalización.

Un análisis manual más exhaustivo revela la distribución de los dominios de las fases en el área de análisis. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 53, así como los espectros de cada dominio.

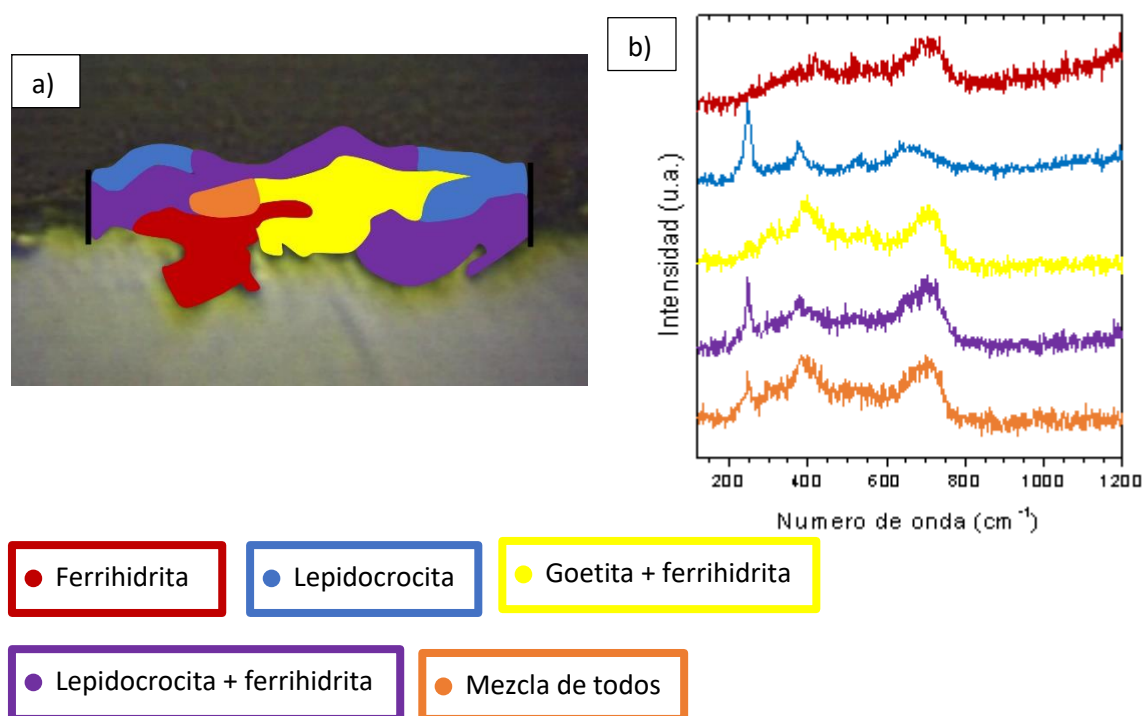


Figura 53. a) Sección transversal de la pátina de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tras la aplicación del tratamiento acelerado de patinado, distribución de fases en el área analizada por mapeo y b) espectros correspondientes de cada dominio

La ferrihidrita se encuentra agrupada en la zona interna de la herrumbre, en contacto con el metal base. La lepidocrocita se localiza en la parte exterior, aunque hay mucha mezcla entre ambas fases a lo largo de toda la sección transversal. La mezcla de goetita y ferrihidrita se encuentra principalmente en la parte central de la herrumbre.

## 7. Espectroscopía de impedancia electroquímica

El análisis de los resultados de EIS de acero herrumbrado no es una tarea sencilla, ya que la herrumbre es un sistema muy complejo puesto que tiene una composición no uniforme con distintas fases oxidadas de hierro entre las que se pueden dar diferentes reacciones rédox, puede estar estratificada, agrietada y tener poros en su interior.

El uso de la técnica EIS aplicada a aceros patinables herrumbrados no es tan habitual como en el caso de los recubrimientos orgánicos, de ahí que los modelos utilizados en la bibliografía sean escasos. El circuito equivalente más utilizado es el de dos constantes de tiempo, es decir, aquel que modela la capa de productos de corrosión (pátina) con un condensador (C pat) y una resistencia (R pat) en paralelo. Para modelar la doble capa de la interfase metal-electrolito se

suele utilizar un condensador ( $C_{dc}$ ) en paralelo con la resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) (Figura 54) [20, 105, 145]. No obstante, los condensadores suelen sustituirse por elementos de fase constante (CPE por sus siglas en inglés) para tener en cuenta la dispersión de la capacidad que genera la heterogeneidad de la superficie [146, 147].

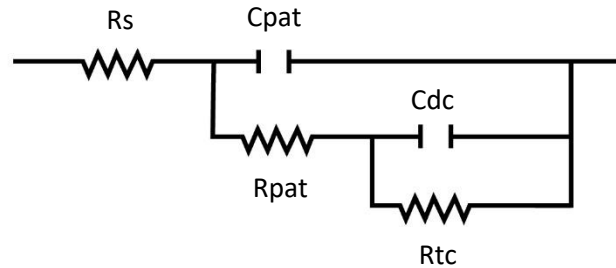


Figura 54. Circuito equivalente que representa la resistencia no compensada ( $R_s$ ), la constante de tiempo de la pátina ( $C_{pat}$  y  $R_{pat}$ ), así como la resistencia de la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) y el condensador de la doble capa ( $C_{dc}$ )

Existen distintos modelos para la doble capa eléctrica, es en esta región donde se producen los fenómenos que dan lugar a la resistencia de transferencia de carga y al condensador de la doble capa. La doble capa hace mención a la interfase metal-electrolito, región en la que se diferencian dos zonas: la capa de Helmholtz es la más cercana a la superficie metálica, es una capa rígida en la que el exceso o defecto de electrones del metal genera una atracción electrostática con iones de carga opuesta; y la de Gouy-Chapman, en esta región la interacción electrostática del metal va progresivamente perdiendo efecto hasta que se llega al electrolito (Figura 55). El modelo de Stern para la doble capa eléctrica unifica los modelos de Helmholtz y de Gouy-Chapman. Cada capa se puede modelar de manera independiente como un condensador, sin embargo, el total de la región se puede resumir en un condensador cuyo valor es la suma de los dos condensadores en serie. Este es el elemento del condensador de la doble capa. La resistencia de la transferencia de carga es la resistencia al paso de especies cargadas (electrones e iones) a través de esta región.

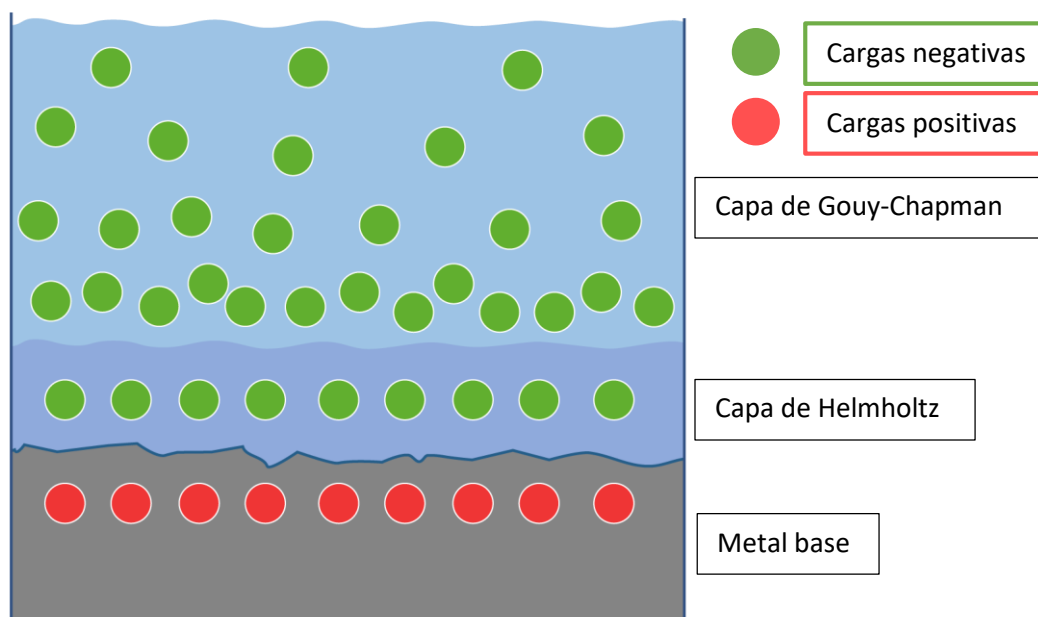


Figura 55. Esquema del modelo de la doble capa eléctrica de Stern con los modelos de Helmholtz y Gouy-Chapman incluidos. Las cargas negativas están representadas con círculos verdes y las cargas positivas con círculos rojos

En algunas ocasiones, cuando la etapa limitante se debe a la transferencia de materia por difusión, se introduce el elemento de impedancia de Warburg, cuya contribución aparece a bajas frecuencias. Este elemento se utiliza para modelar la difusión en los poros de la herrumbre [148, 149]. Sin embargo, como se discutirá más adelante, algunos autores cuestionan esta atribución [150] y utilizan el elemento Warburg para modelar el proceso de difusión en el electrolito en la región próxima a la interfase metal-electrolito [151].

Otra cuestión que se ha de tener en cuenta es el rango de frecuencias en el que aparece la contribución de la herrumbre. Este rango suele ser más amplio cuanto menor es el efecto protector de la herrumbre [105].

En nuestro caso, hemos utilizado un electrolito gelificado, lo que hace incluso más original nuestro estudio, ya que, apenas existen trabajos de EIS en los que se haya utilizado este medio para evaluar el comportamiento protector de la herrumbre. El gel, al no ser un electrolito conductor líquido, podría alterar el movimiento de especies y modificar los procesos controlados por difusión que aparecen a bajas frecuencias. Por tanto, la contribución de herrumbres poco protectoras podría desplazarse a más bajas frecuencias [105, 152], es decir, fuera del rango de medida. De ahí que se haya tenido especial cuidado en la interpretación de los resultados con respecto al fenómeno de difusión.



## 7.1. Acero sin tratamiento de patinado

Estudios realizados sobre el contenido de oxígeno en electrolitos gelificados indican que su contenido es muy inferior con respecto a un electrolito líquido [153], debido a la presencia de agar [154]. El efecto de una menor concentración de oxígeno limitará la difusión del mismo hacia el electrodo, lo que facilitará que este proceso sea la etapa más lenta del mecanismo de corrosión. Por tanto, la corriente de difusión de oxígeno disminuirá en un electrolito gelificado con respecto a un electrolito en estado líquido [153]. Dado que el oxígeno es el reactivo catódico más probable en el proceso de corrosión del acero patinable [149, 151] y que hemos empleado un electrolito gelificado, se ha hecho uso del elemento de impedancia de Warburg para simular la difusión de oxígeno en las inmediaciones de la superficie del metal que aparece a bajas frecuencias [153].

Se han tenido en cuenta dos posibilidades acerca de la impedancia de Warburg de espesor finito:

1. Condición límite de transmisión total. El electrolito gelificado se comporta como un electrolito líquido [150], donde las especies difusivas pueden acceder tanto desde el interior de la solución hasta la superficie del metal como en el sentido inverso (Figura 56 a). En el *software* utilizado (Zview) se designa como difusión finita con terminal en cortocircuito (*Finite Length Warburg – Short Circuit Terminus, Ws*)
2. Condición límite de reflexión total. La interfase entre el electrolito gelificado y el electrolito humectado actúa como una membrana, no permitiendo el paso de especies difusivas entre ambas interfases. Se produce acumulación de especies difusivas en los límites de la interfase (Figura 56 b). En el *software* utilizado (Zview) se designa como difusión finita con terminal de circuito abierto (*Finite Length Warburg – Open Circuit Terminus, Wo*)

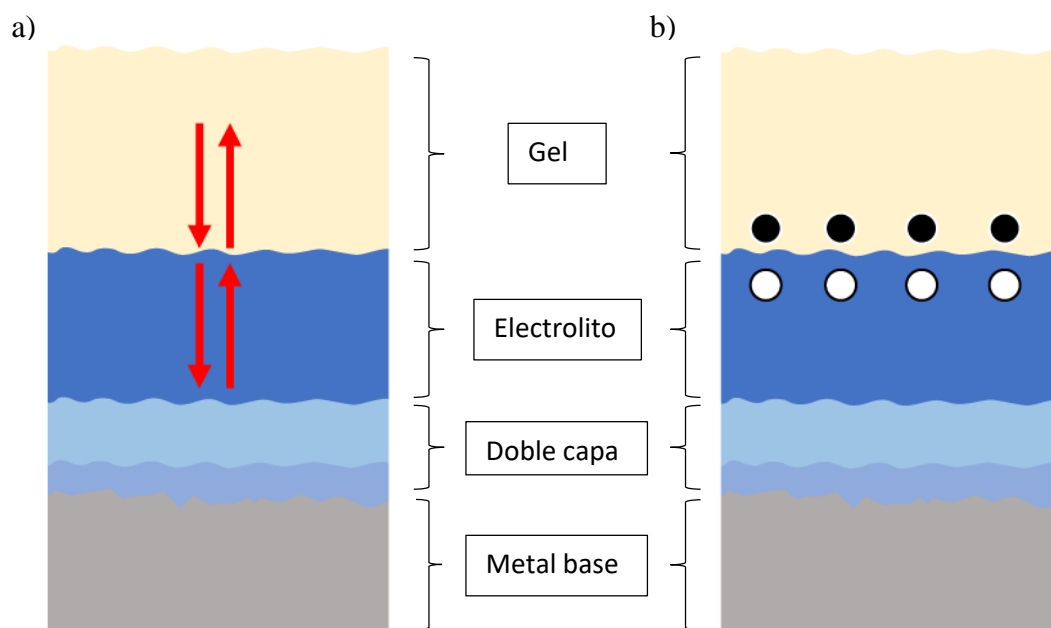


Figura 56. Ejemplos de comportamiento de la interfase electrolito gelificado/electrolito humectado a) comportamiento de límite de transmisión total, libre circulación de especies difusivas de una interfase a otra y b) comportamiento de límite de reflexión total, acumulación de especies difusivas en ambas interfaces, comportamiento análogo a una membrana

En la construcción de un circuito equivalente para el metal base no hay herrumbre, con lo cual se elimina su efecto, quedando únicamente los procesos de la doble capa y de difusión. La doble capa se modela con un condensador en paralelo con una resistencia a la transferencia de carga, el condensador se ha sustituido por un CPE para tener en cuenta la dispersión provocada por las heterogeneidades de la superficie. Para la difusión se han utilizado las impedancias de Warburg con límite de transmisión total ( $W_s$ ) y con límite de reflexión total ( $W_o$ ); dado que la impedancia  $W_s$  puede ser simulada con un condensador y una resistencia en paralelo, y la impedancia  $W_o$  mediante un condensador [150, 155], se han tenido en cuenta ambas alternativas en la construcción de los circuitos equivalentes utilizados en la evaluación de los resultados de EIS del metal base (Figura 57).

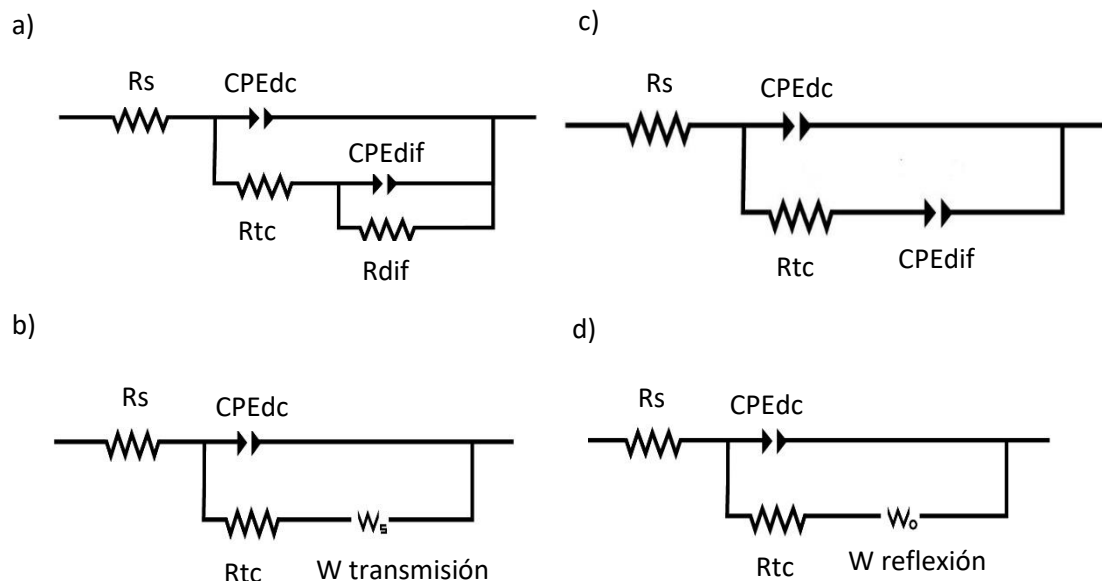


Figura 57. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los resultados EIS del metal base con  $R_s$  (resistencia no compensada),  $CPE_{dc}$  (CPE de la doble capa),  $R_{tc}$  (resistencia de la transferencia de carga) y distintos procesos de difusión: a) difusión con límite de transmisión total, modelado como una resistencia y un CPE en paralelo, b) difusión con límite de transmisión total, modelado como una impedancia  $W_s$ , c) difusión con límite de reflexión total, modelado como un CPE y d) difusión con límite de reflexión total, modelado como una impedancia  $W_o$

El programa Zview expresa los resultados de la CPE y de la impedancia de Warburg con varios parámetros. La CPE se modela con dos parámetros: 1) la admitancia expresada en  $F/cm^2 \cdot s^{P-1}$  y 2) el exponente  $P$ , el cual indica las desviaciones del elemento respecto a un condensador ideal. Cuando  $P=1$  indica un condensador plano paralelo ideal y las unidades de la CPE son las de un condensador de este tipo con el área normalizada ( $F/cm^2$ ), cuando  $P=0$  el CPE es equivalente a una resistencia, y cuando  $P=0.5$  es equivalente a una difusión de Warburg semi-infinita.

El elemento de Warburg de difusión se modela con tres parámetros: 1)  $W_s-R$ : resistencia, el cual es inversamente proporcional a la velocidad de difusión; 2)  $W_s-P$ : su valor es de 0.5 para una difusión de Warburg pura, pero puede variar a valores superiores o inferiores para procesos de difusión que no cumplen estrictamente las condiciones de Warburg (difusiones en superficies fractales o que no siguen la ley de Fick); y 3)  $W_s-T$ : matemáticamente corresponde a  $L^2/D$ , donde  $L$  es el espesor de difusión efectivo y  $D$  es el coeficiente de difusión efectivo para las partículas. Se ha considerado que el coeficiente  $D$  es el mismo en todos los casos, teniendo en cuenta que se ha utilizado el mismo electrolito en todas las medidas, y asumiendo que se han eliminado todas las sustancias procedentes del tratamiento acelerado con los lavados con agua destilada.

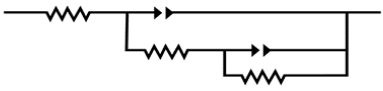
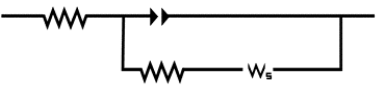
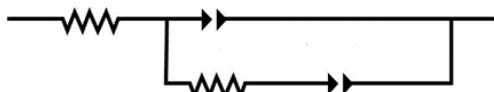
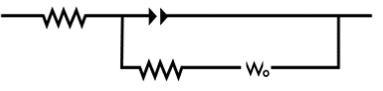
Los espectros de impedancia se han ajustado con los cuatro circuitos anteriormente propuestos (Figura 57) para determinar cuál de ellos representa mejor el comportamiento del sistema de

medida. Los criterios utilizados para la elección final del circuito equivalente son los publicados por Galván et al. [156]:

- 1) Ajuste de  $\chi^2$  menor o igual a  $10^{-3}$
- 2) Buen ajuste gráfico en los diagramas, tanto en el de Bode como en el de Nyquist
- 3) Errores bajos e inferiores al 50%
- 4) Sentido físico real de los parámetros calculados

Se ha utilizado el código de colores planteado por Galván et al. [157], para indicar si los circuitos cumplen o no con los criterios anteriores: verde (apto), amarillo (condiciones intermedias) y rojo (no apto).

Tabla 29. Evaluación de los circuitos equivalentes planteados para el acero patinable sin tratamiento de patinado con los siguientes criterios: 1)  $\chi^2 \leq 10^{-3}$ , 2) buen ajuste gráfico, 3) errores  $\leq 50\%$  y 4) sentido físico de los parámetros

Circuito equivalente	Medida 1	Medida 2	Medida 3												
a) 	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4
1	2														
3	4														
1	2														
3	4														
1	2														
3	4														
b) 	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4
1	2														
3	4														
1	2														
3	4														
1	2														
3	4														
c) 	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4
1	2														
3	4														
1	2														
3	4														
1	2														
3	4														
d) 	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4
1	2														
3	4														
1	2														
3	4														
1	2														
3	4														

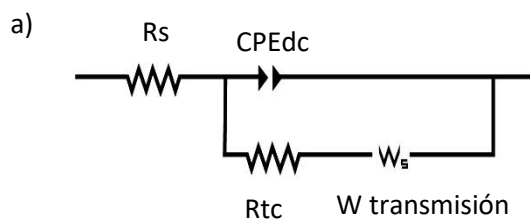
La Tabla 29 muestra el cumplimiento de los criterios evaluados con el código de colores para los distintos circuitos equivalentes planteados en cada medida realizada sobre el metal base. A continuación, se indica la validez de los distintos circuitos equivalentes planteados mediante el

código de colores, así como los resultados del circuito finalmente considerado como el más apropiado para la interpretación de los resultados.

En cuanto al valor de  $\chi^2$  (criterio 1), todos los circuitos son aptos, ya que presentan valores inferiores a  $10^{-3}$ . Respecto al ajuste gráfico de los espectros (criterio 2), en todos los ajustes se observa que el ángulo de fase diagrama de Bode se desvía a frecuencias superiores a 2527 Hz. Esto puede ser atribuido a artefactos del sistema de medida causados por el cableado, el potenciómetro o el dispositivo de medida (impedancias parásitas debidas a la geometría de los electrodos o la superficie del contra-electrodo respecto a la del electrodo de trabajo). Por tanto, no han sido tenidos en cuenta para el ajuste de los resultados.

Respecto a los errores de los parámetros eléctricos (criterio 3), todos los circuitos equivalentes tienen errores aceptables a excepción del circuito d (difusión con límite de reflexión total modelada con un elemento  $W_o$ ). No obstante, el circuito b (difusión con límite de adsorción total modelada con un elemento  $W_s$ ) es el que presenta errores más bajos. Lo mismo sucede respecto al sentido físico de los parámetros eléctricos (criterio 4); todos los parámetros tienen sentido físico a excepción del circuito d. Por tanto, el circuito b, en el que se utiliza una impedancia de Warburg finita con un límite de transmisión total para modelar el fenómeno de difusión, ha sido el seleccionado para la evaluación de los resultados de EIS del acero sin herrumbre.

Las tres medidas realizadas en el acero sin tratamiento de patinado y los correspondientes ajustes gráficos se muestran en la Figura 58. Los parámetros obtenidos para cada elemento del circuito equivalente están resumidos en la Tabla 30.



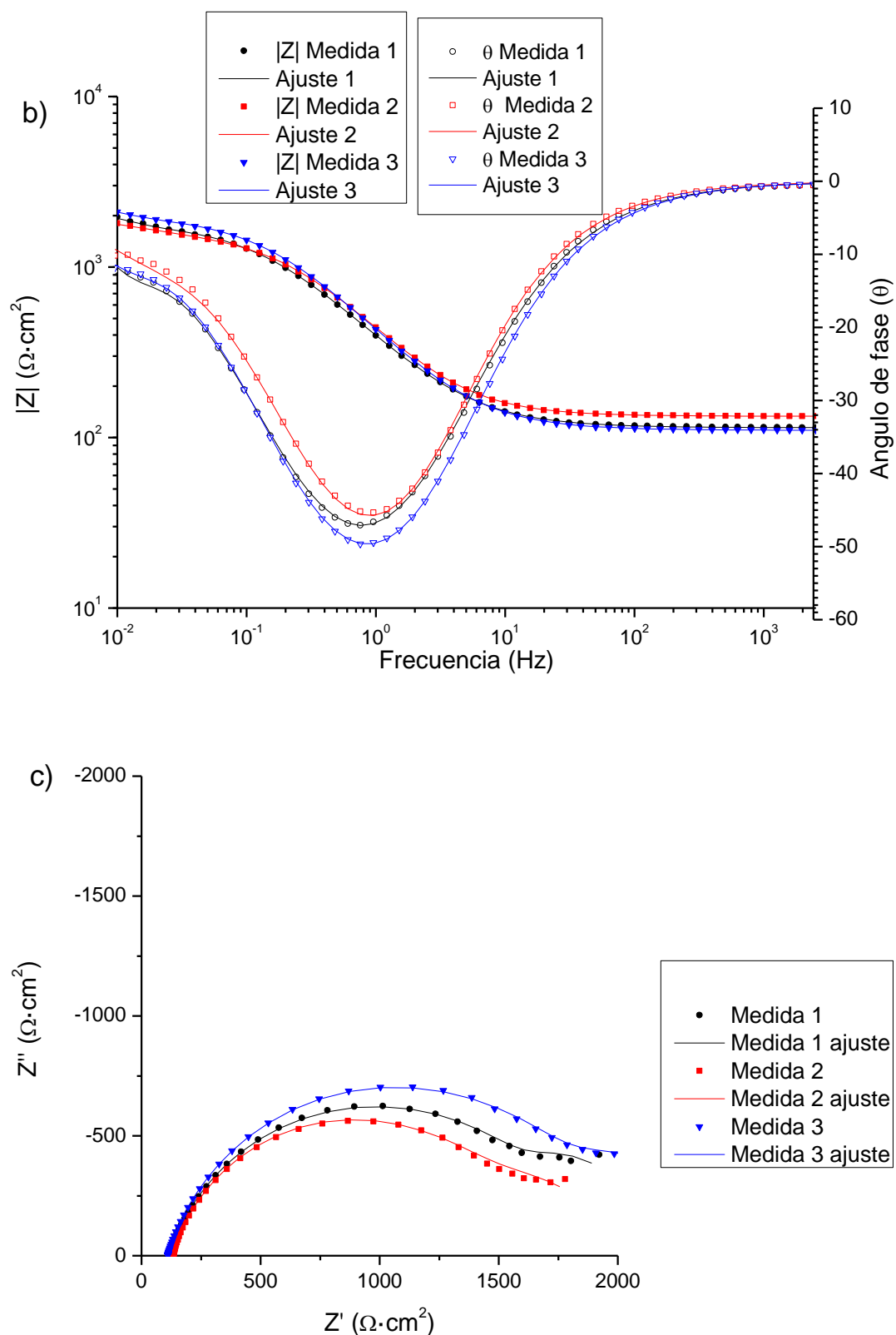


Figura 58. a) Circuito equivalente utilizado en el ajuste de los espectros de impedancia del acero sin tratamiento de patinado (metal base) b) ajustes del diagrama de Bode y b) ajustes del diagrama de Nyquist

Tabla 30. Valores de los parámetros de ajuste de los espectros del acero sin tratamiento de patinado (metal base) para el circuito equivalente de la Figura 59 a

Elemento	Unidades	Medida 1		Medida 2		Medida 3	
		Valor	Error %	Valor	Error %	Valor	Error %
R s	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	114.2	0.12	133.1	0.12	110.2	0.07
R tc	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	1657	0.62	1394	1.19	1817	0.41
CPE-T dc	$\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{\text{P}-1}$	$6.37 \cdot 10^{-4}$	0.37	$5.36 \cdot 10^{-4}$	0.52	$5.51 \cdot 10^{-4}$	0.22
CPE-P dc	-	0.80	0.17	0.84	0.21	0.82	0.10
Ws-R	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	346.3	6.94	449.8	9.52	431.5	5.13
Ws-T	s	26.95	6.78	32.99	17.33	34.81	6.31
Ws-P	-	0.60	3.32	0.46	5.96	0.57	2.45
$\chi^2$	-	$1.93 \cdot 10^{-4}$		$2.02 \cdot 10^{-4}$		$6.57 \cdot 10^{-5}$	

Los valores de  $\chi^2$  (criterio 1) indican interrelación entre las variables de los elementos del ajuste. Los valores de las resistencias (R s y R tc) tienen sentido físico para el sistema descrito; así como el CPE, cuyo valor numérico y exponente coinciden para la doble capa (criterio 4). Aunque hay pocos puntos a bajas frecuencias para definir qué proceso está sucediendo, los valores de Ws indican que el proceso que se describe es de difusión de Warburg (Ws-P cercano a 0.5) y que se trata de un proceso lento (valor alto de Ws-R); el valor de Ws-T es bastante alto para este tipo de sistemas, lo que puede indicar bien que la longitud de la capa de difusión es alta, o que el coeficiente de difusión de las especies en este tramo es bajo.

Los valores obtenidos de los diferentes parámetros eléctricos para el metal base serán tomados como referencia para el análisis de los resultados de EIS de las herrumbres generadas por los distintos tratamientos acelerados de patinado.

## 7.2. Aceros con tratamiento de patinado

En las pátinas generadas de manera acelerada por los tratamientos de patinado es necesario incluir la contribución de la herrumbre en los circuitos equivalentes planteados. Como se ha comentado anteriormente, el rango de frecuencias al que aparece la respuesta electroquímica

de la herrumbre puede no ser suficiente en nuestro diseño experimental [105, 152], de este modo, se han tenido en cuenta, a parte de las ya mencionadas consideraciones de la difusión, que la herrumbre pueda aparecer o no en el rango de frecuencias seleccionado. Por este motivo se han planteado cuatro circuitos equivalentes a los que se han ajustado los resultados para elegir el que mejor describe el sistema de metal-herrumbre (Figura 59).

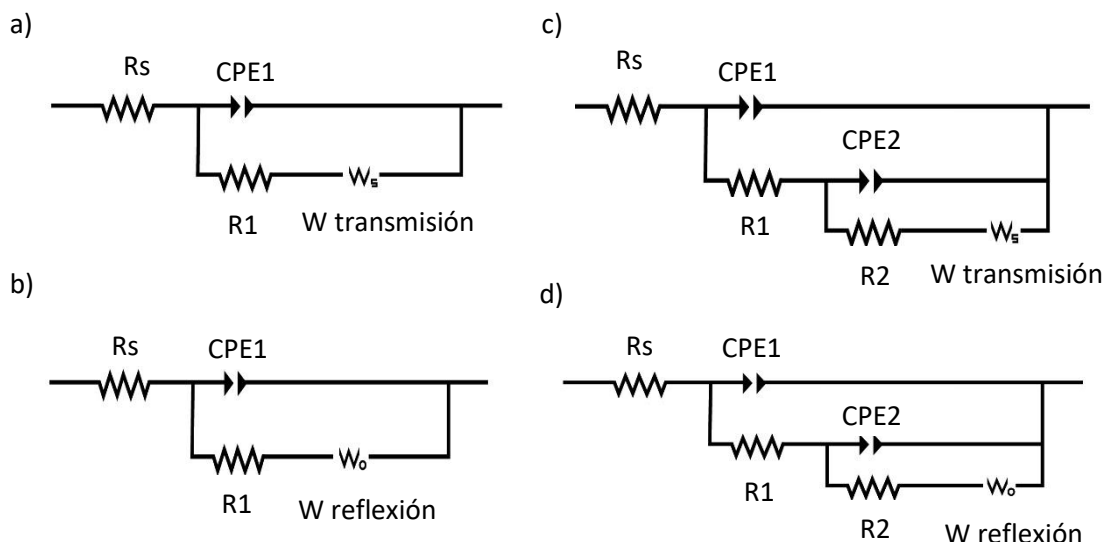


Figura 59. Circuitos equivalentes contruidos para el ajuste de los resultados de las pátinas formadas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado a) un par R/CPE con límite de transmisión total (difusión  $W_s$ ), b) un par R/CPE con límite de reflexión total (difusión  $W_o$ ), c) dos pares R/CPE con límite de transmisión total (difusión  $W_s$ ) y d) dos pares R/CPE con límite de reflexión total (difusión  $W_o$ )

Se ha realizado un ajuste de los resultados y una evaluación de los circuitos equivalentes idéntica a la realizada en el apartado anterior; los resultados obtenidos se han resumido en los más significativos.

De manera general, la introducción de un segundo par R/CPE no mejora los resultados de los ajustes. La bondad de ajuste  $\chi^2$  (criterio 1) no mejora lo suficiente como para justificar el circuito y los errores (criterio 3) aumentan considerablemente. Por lo tanto, los circuitos c y d (Figura 59 c y d) quedan descartados. Respecto a las diferencias entre la impedancia de difusión con límite de adsorción total ( $W_s$ , Figura 59 a) y con límite de reflexión total ( $W_o$ , Figura 59 b), en algunos casos han surgido dudas respecto a la mejor elección. Sin embargo, algunas medidas se han realizado hasta menores frecuencias ( $10^{-3}$  Hz) y se ha observado que el diagrama de Nyquist tendía a curvarse a bajas frecuencias, con lo que es posible que las medidas no estén realizadas en un rango de frecuencias suficientemente alto como para observar este efecto. Además, el sentido físico de este circuito concuerda más con el sistema de medida utilizado. Por



estos motivos se ha considerado que el circuito con un par R/CPE y una difusión Ws es la mejor opción para el ajuste de los resultados (Figura 59 a).

Los espectros de las herrumbres generadas con los tratamientos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  presentaban anomalías a bajas frecuencias. Como se observa en el diagrama de Bode (Figura 60 a), el módulo de impedancia disminuye a bajas frecuencias, mientras en el diagrama de Nyquist aparece un bucle en el mismo rango de frecuencias (Figura 60 b). Puesto que los valores representados son la suma de las impedancias, esto solo puede ocurrir si la impedancia total disminuye, es decir, si el sistema medido se hace menos resistivo. Este fenómeno puede deberse a una inducción asociada a fenómenos de adsorción, o más probablemente, a que el sistema medido no es estacionario; si la herrumbre es extremadamente reactiva, durante el tiempo que dura la medida puede comenzar a reaccionar con el electrolito, formando un compuesto o un intermedio de reacción más conductor que los iniciales.

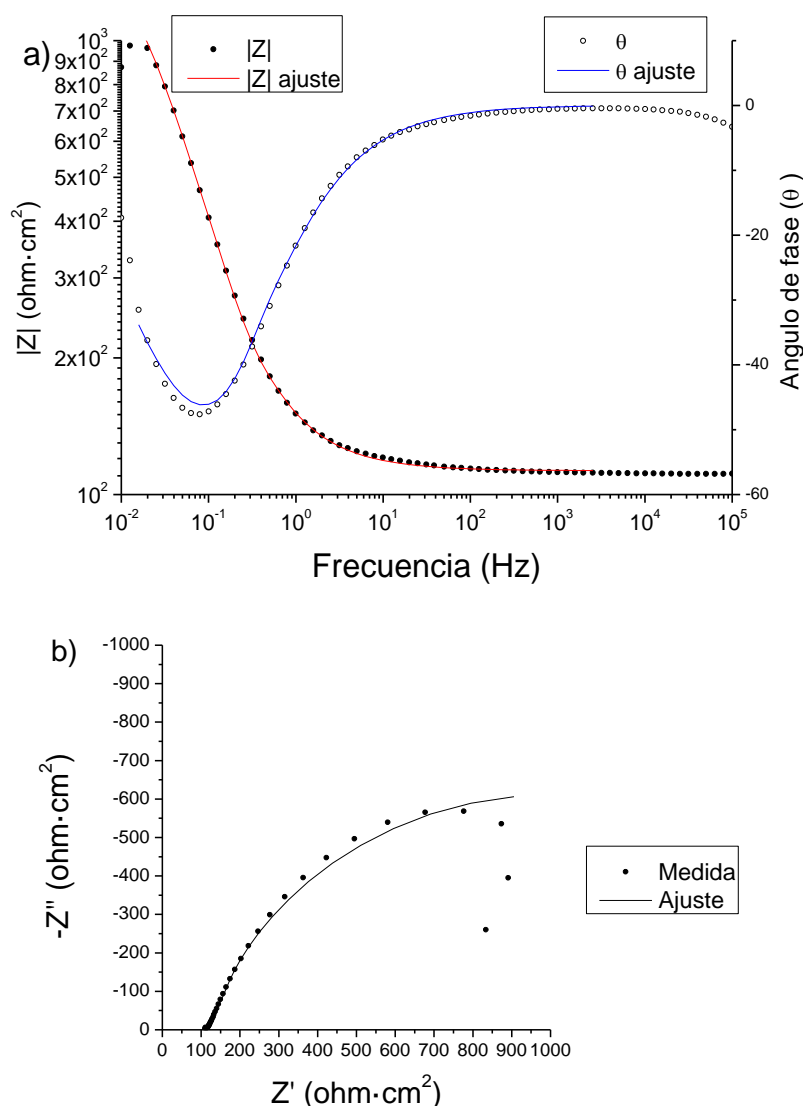
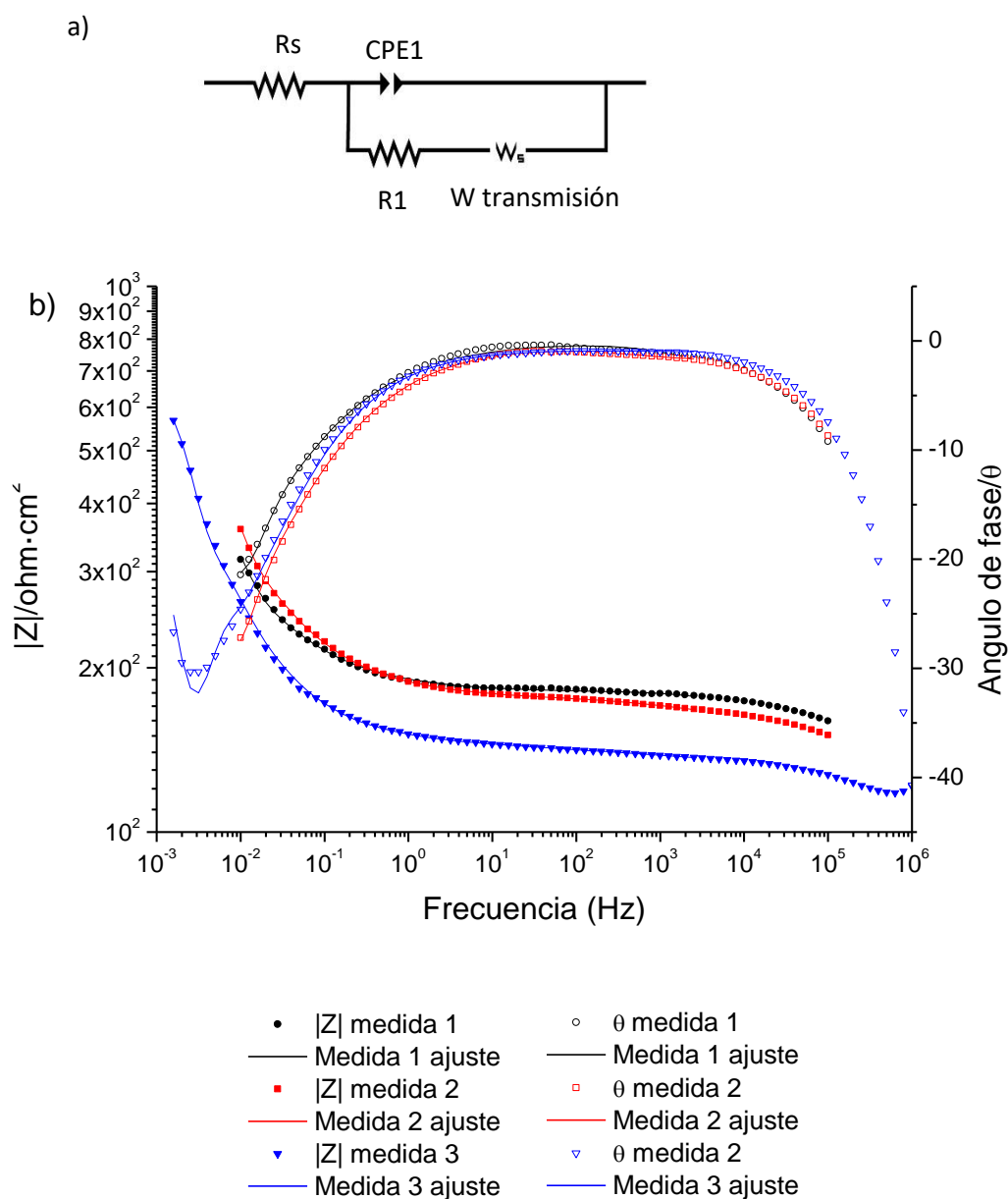


Figura 60. Espectros anómalos de la pátina formada con  $\text{H}_2\text{O}_2$  a) diagrama de Bode con disminución del módulo de impedancia a bajas frecuencias y b) diagrama de Nyquist con un bucle a bajas frecuencias

A pesar de que los espectros de las pátinas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se ajustaron a los circuitos equivalentes planteados, los resultados no se han incluido en la comparativa de datos ya que, si la herrumbre se está modificando durante la medida, los parámetros obtenidos en el ajuste pueden ser erróneos.

En las demás pátinas los espectros son bastante reproducibles, aunque su ajuste es complicado debido a la forma que presentan. La Figura 61 muestra el circuito equivalente utilizado para el ajuste y los tres espectros de la herrumbre generada con  $\text{FeCl}_3$  como ejemplo representativo de los espectros de EIS.



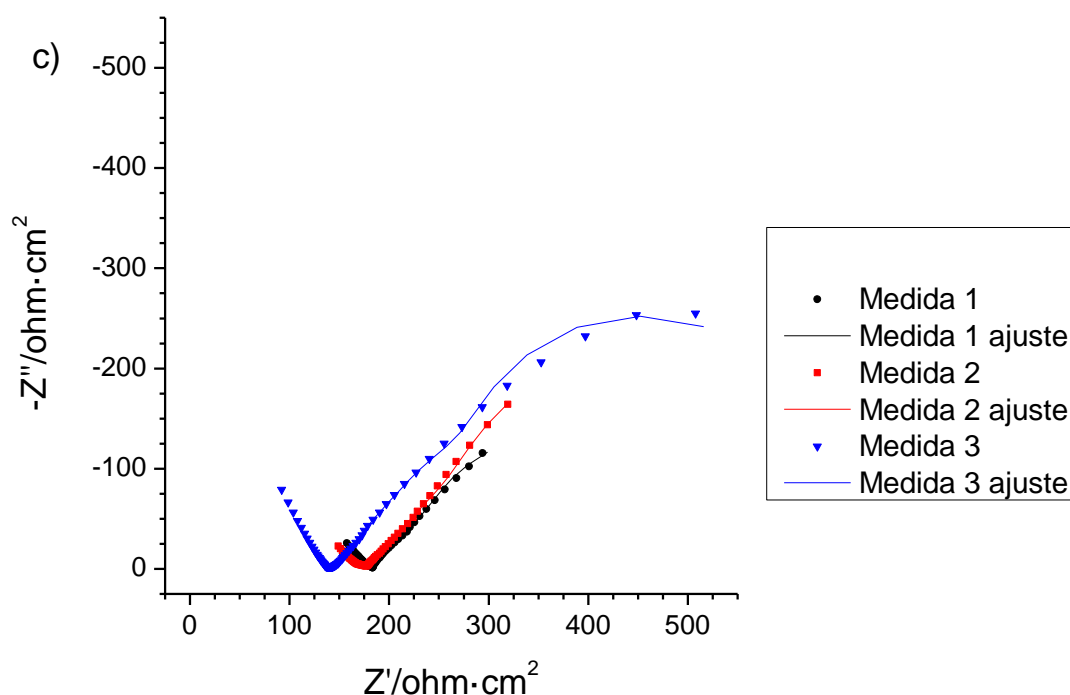


Figura 61. a) Circuito equivalente utilizado para el ajuste de las pátinas formadas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado, b) diagrama de Bode de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  como ejemplo de la forma y reproducibilidad de los espectros de las pátinas aceleradas y c) diagrama de Nyquist de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  como ejemplo de la forma y reproducibilidad de los espectros de las pátinas aceleradas

Los espectros muestran una forma complicada. El ángulo de fase (Figura 61 a) se mantiene constante en cero hasta frecuencias en torno a los 6 Hz, reflejado en el módulo de impedancia en una pendiente casi de cero; esta es la respuesta típica de una resistencia, la cual se puede atribuir a la resistencia no compensada del sistema [152] o, puesto que llega a frecuencias muy bajas, se puede deber a la migración de iones en una herrumbre poco adherente [105]. Generalmente en el diagrama de Nyquist suele aparecer un semicírculo a altas frecuencias que indica la presencia de una pátina [148, 157, 158], sin embargo, en los resultados obtenidos se intuye el inicio del semicírculo pero está muy solapado con la cola con pendiente cercana a  $45^\circ$  a bajas frecuencias (Figura 61 b), que indica procesos de difusión o electrodos porosos [159-161]. Esto provoca que los parámetros obtenidos del circuito equivalente tengan bastante variabilidad y los ajustes proporcionen resultados desiguales.

La Tabla 31 muestra la evaluación de los criterios del circuito equivalente utilizado para las tres medidas en las herrumbres analizadas.

Tabla 31. Evaluación de criterios del circuito escogido para la unificación de resultados. Criterio 1)  $\chi^2 \leq 10^{-3}$ . Criterio 2) buen ajuste de los diagramas. Criterio 3) errores menores del 50%. Criterio 4) sentido físico de los elementos del circuito equivalente

Tratamiento	Medida 1		Medida 2		Medida 3	
FeCl <sub>3</sub>	1	2	1	2	1	2
	3	4	3	4	3	4
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	2	1	2	1	2
	3	4	3	4	3	4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	2	1	2	1	2
	3	4	3	4	3	4
HCl	1	2	1	2	1	2
	3	4	3	4	3	4
HNO <sub>3</sub>	1	2	1	2	1	2
	3	4	3	4	3	4
NaHSO <sub>3</sub>	1	2	1	2	1	2
	3	4	3	4	3	4

El mayor problema que se ha encontrado en los ajustes realizados es que algunos de los elementos del circuito tenían un error algo superior al 50%, lo cual incumple el criterio 3. Además, en algunas medidas ciertos parámetros no tenían sentido físico, como puede ser exponentes de la CPE ligeramente superiores a 1 o exponentes de la impedancia de Warburg muy desviados del 0.5. La Tabla 32 muestra la media obtenidas de cada parámetro del circuito equivalente utilizado en el ajuste (Figura 61 a).

Tabla 32. Valores medios de los elementos del circuito equivalente utilizado en el ajuste de los espectros de impedancia para las pátinas formadas tras la aplicación de los distintos tratamientos acelerados de patinado

Elemento	Unidades	FeCl <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	NaHSO <sub>3</sub>
R s	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	131.16	134.97	113.17	137.93	132.83	126.37
R 1	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	51.98	9.32	94.11	10.82	9.95	9.21
CPE 1 -T	$\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{p-1}$	$8.17 \cdot 10^{-4}$	$1.52 \cdot 10^{-2}$	$1.89 \cdot 10^{-2}$	$3.67 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-2}$	$1.80 \cdot 10^{-2}$
CPE 1 - P	-	0.50	0.59	0.69	0.52	0.56	0.77
Ws - R	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	596.23	977.3	2494.33	2188.67	2923	635.2
Ws - T	s	124.62	42.98	96.01	194.22	60.41	118.12
Ws - P	-	0.55	0.55	0.60	0.59	0.67	0.64
$\chi^2$	-	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$

La atribución de los procesos asociados al par R/CPE se discutirán en mayor profundidad en el apartado de Discusión. En un primer análisis se ha observado que el parámetro R 1 es muy bajo como para tratarse de un proceso de transferencia de carga, tal y como se vio en los resultados del acero sin tratamiento de patinado (Tabla 30) con un valor cercano a los 1500  $\Omega$ . Por lo tanto, es posible pensar que se debe a la respuesta de la herrumbre.

Los valores de la admitancia de CPE 1-T son igualmente valores muy distintos a los obtenidos en la doble capa, ya que son ligeramente superiores. De este modo, puede deberse también a la contribución capacitiva de la herrumbre. En todos los casos el exponente de la CPE 1-P es cercano a 0.5, lo cual puede indicar la influencia de la difusión en el proceso capacitivo de la herrumbre o dispersión de las admitancias, como se discutirá más adelante en el capítulo de Discusión apartado 8 Propiedades electroquímicas.

En los herrumbres generadas por la aplicación de FeCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y NaHSO<sub>3</sub>, los valores de Ws-R son cercanos a los del acero sin herrumbre, mientras que en el resto de tratamientos tienen valores muy superiores; en todos los casos los valores de Ws-R son muy superiores al resto de resistencias del sistema, lo cual indica control de la difusión en el mecanismo [153]. También el valor de Ws-T es mayor que en el caso del acero sin herrumbre, lo que puede indicar que la longitud de la capa de difusión aumenta en presencia de la herrumbre o que la difusión se ve dificultada por la formación de productos de corrosión.

### 7.3. Comparación de resultados de los distintos tratamientos

Puesto que en todas las muestras se ha utilizado el mismo circuito equivalente, y para facilitar la comparación de los resultados obtenidos en el ajuste, se han organizado los datos en forma de gráficas. Para ellos se ha hecho un ligero tratamiento de datos:

- 1) Se han calculado las medias de las tres medidas realizadas.
- 2) Se ha calculado el valor máximo y mínimo de cada medida con el error en %.
- 3) Se han seleccionado los valores máximos y mínimos de cada parámetro.
- 4) Los parámetros cuyo error supera el 51% están excluidos, tanto de la media como del intervalo de máximos y mínimos (lo que ha significado en algunos casos que solo se disponía de un dato).
- 5) Se han realizado gráficas de cada parámetro para todas las pátinas aceleradas y se han incluido los datos del acero sin herrumbrar para su comparación.

La comparación de resultados de los parámetros del circuito utilizado para el ajuste de resultados se muestra a continuación. No se ha realizado análisis de los resultados obtenidos para las pátinas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ya que, como se ha comentado anteriormente, la herrumbre puede estar sufriendo cambios durante el proceso de medida.

#### 7.3.1. R 1

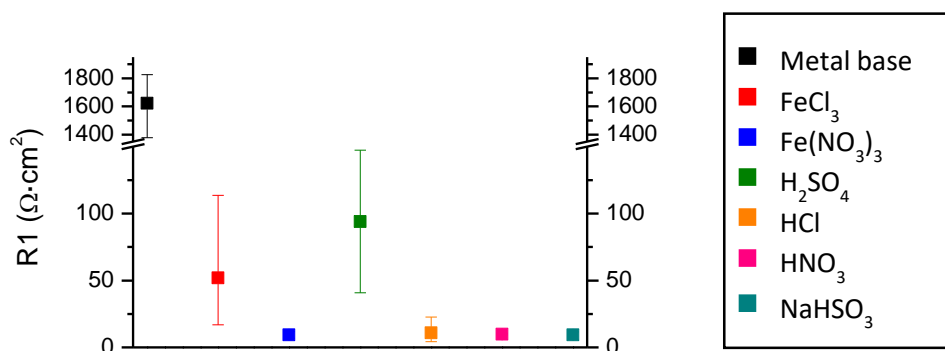


Figura 62. Comparación de los valores del parámetro R1 del circuito equivalente utilizado en el ajuste de los resultados de EIS de las pátinas aceleradas y del acero del metal base

La R 1 del metal base es varios órdenes de magnitud superior a las de las herrumbres; mientras que en el acero desnudo esta resistencia hace referencia al proceso de transferencia de carga, en las herrumbres puede estar describiendo la resistencia de la pátina. Parecen distinguirse dos

comportamientos en las resistencias R1: los valores de las pátinas de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tienen un valor superior a las demás herrumbres, con lo que podría indicar que estas pátinas son más resistentes al paso de la corriente; sin embargo, los datos de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  presentan grandes errores, con lo que es necesario un estudio en mayor profundidad del resto de parámetros del circuito equivalente.

### 7.3.2. CPE 1 - T

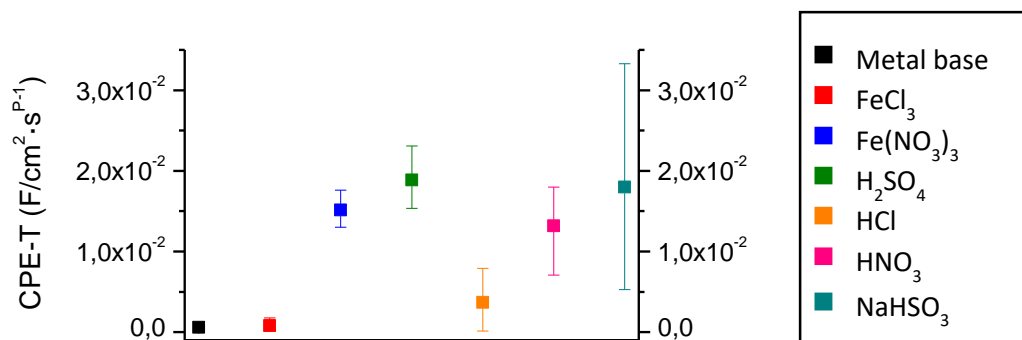


Figura 63. Valores comparativos del parámetro CPE-T del circuito equivalente utilizado en el ajuste de los resultados de EIS de las pátinas aceleradas y del acero del metal base

Los resultados obtenidos en el parámetro CPE-T son dispares ya que los errores son altos; de manera muy genérica se observa que las pátinas de iones cloruro ( $\text{FeCl}_3$  y HCl) tienen valores de admitancia algo inferiores que en el resto de herrumbres.

### 7.3.3. CPE 1 - P

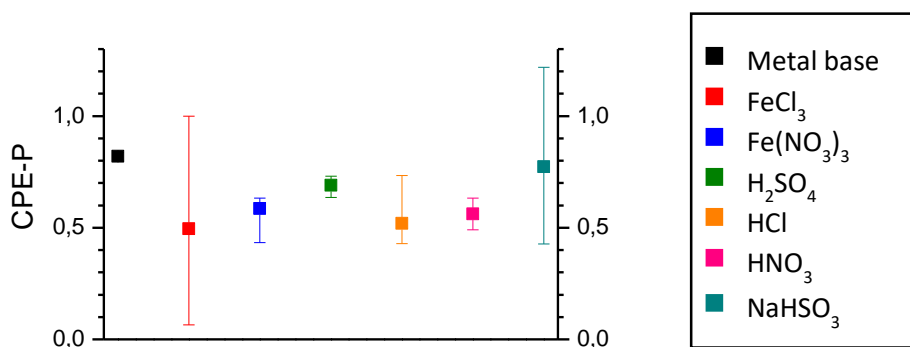


Figura 64. Valores comparativos del exponente CPE-P del circuito equivalente utilizado en el ajuste de los resultados de EIS de las pátinas aceleradas y del acero del metal base

Los valores del exponente CPE-P deben estar comprendidos entre 0 y 1 para que tengan significado físico. El exponente CPE-P del metal base es muy próximo a 1, lo que indica el

comportamiento capacitivo de la doble capa, con desviaciones propias de las heterogeneidades de la superficie. Sin embargo, los exponentes CPE-P de las patinas aceleradas son muy inferiores, lo que puede indicar un proceso difusivo o una gran dispersión en las constantes de tiempo. Es posible que las grietas y poros observados en la herrumbre (tanto en el SEM como en la sección transversal) tengan influencia en la respuesta difusiva, así como, también, las heterogeneidades y reactividad de los compuestos de la herrumbre pueden lugar a una gran la dispersión de las constantes de tiempo.

#### 7.3.4. Ws-R

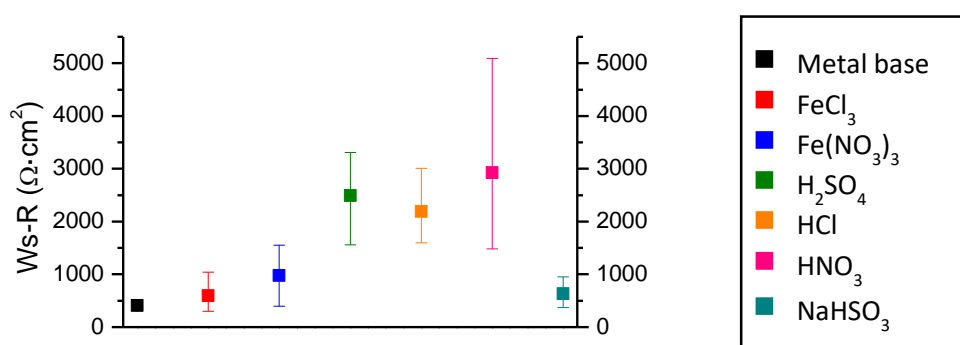


Figura 65. Valores comparativos del parámetro Ws-R del circuito equivalente utilizado en el ajuste de los resultados de EIS de las pátinas aceleradas y del acero del metal base

Los resultados del parámetro Ws-R en los tratamientos acelerados tienen gran dispersión en los valores y en los errores, con lo que resulta complicado sacar conclusiones en estas circunstancias. El parámetro Ws-R hace referencia a la resistencia de la capa de difusión y es inversamente proporcional a la velocidad de difusión. La única conclusión que se puede extraer de estos datos es que parece que las pátinas formadas por los tratamientos ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl y HNO<sub>3</sub>) tienen una difusión de las especies más lenta que en el metal base y que en las pátinas formadas por los tratamientos con sales (FeCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y NaHSO<sub>3</sub>). Lo cual puede deberse a un mayor espesor de la capa de difusión o a una mayor compacidad en la herrumbre.



### 7.3.5. Ws-T

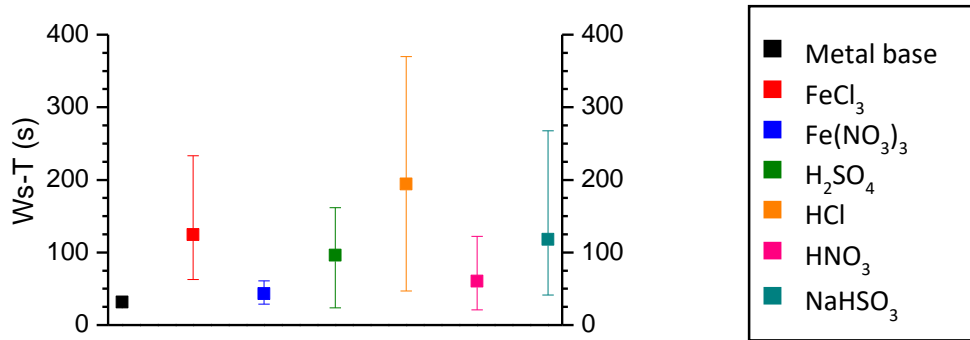


Figura 66. Valores comparativos del parámetro Ws-T del circuito equivalente utilizado en el ajuste de los resultados de EIS de las pátinas aceleradas y del acero del metal base

El parámetro Ws-T en el programa Zview tiene la fórmula  $Ws-T=L^2/D$ , donde  $L$  es el espesor de la capa de difusión y  $D$  es el coeficiente de difusión de las especies en la misma. Considerando  $D$  constante, ya que las especies implicadas son las mismas en todos los casos, el factor que varía es el espesor de la capa de difusión  $L$ , cuanto mayor es Ws-T mayor sería  $L$  también. En este caso la dispersión de datos también es muy alta, con lo que la interpretación no es concluyente. De manera muy general se puede indicar que la pátina de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tiene un espesor de la capa de difusión similar al del metal base, mientras que en el resto de tratamientos la capa de difusión aumenta de espesor o la velocidad de difusión disminuye.

### 7.3.6. Ws-P

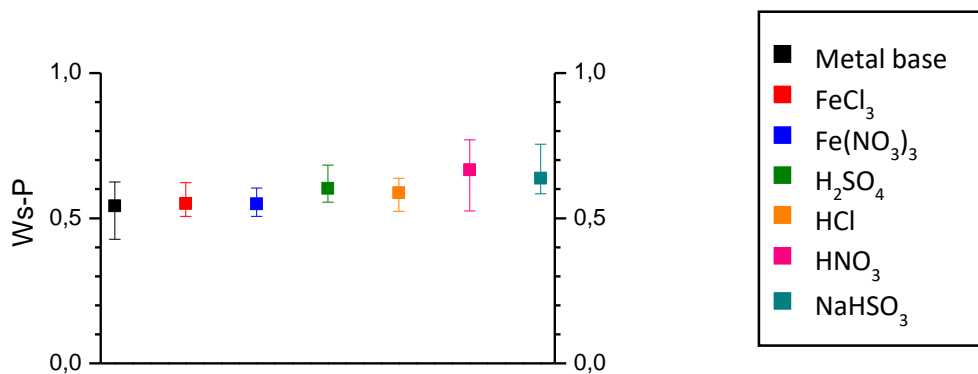


Figura 67. Valores comparativos del parámetro Ws-P del circuito equivalente para las herrumbres aceleradas y el acero del metal base

El exponente Ws-P debe ser 0.5 en el caso de una difusión de Warburg pura, pero puede variar en determinadas circunstancias, por lo que se ha decidido no dejarlo fijo en el ajuste (siempre






teniendo en cuenta que no empeore los resultados) para extraer la mayor información posible. El exponente  $Ws-P$  en las herrumbres aceleradas excede ligeramente del 0.5 en todos los ajustes. En algunos casos, como en las pátinas de  $HNO_3$  y  $NaHSO_3$ , el valor es muy cercano a 0.7, lo que puede indicar difusión de una capa finita en un electrodo con una superficie fractal [151].





# Resultados tras 12 meses de exposición atmosférica

## 1. Descripción de las pátinas

Después de doce meses de exposición atmosférica, las pátinas inicialmente generadas a partir de los tratamientos acelerados de patinado junto al acero sin recubrimiento previo, han evolucionado debido a la corrosión experimentada por acción de los parámetros climáticos y de contaminación. El primer análisis que se ha realizado es visual y descriptivo, la Tabla 33 resume los aspectos característicos de cada herrumbre.

Tabla 33. Descripción visual de la herrumbre natural y de las pátinas inicialmente formadas por los tratamientos acelerados de patinado tras 12 meses de exposición atmosférica

Tratamiento	Imagen	Descripción
Natural		La herrumbre ha cubierto por completo la superficie del acero patinable. Se trata de una herrumbre con tonalidades marrones y de apariencia homogénea. No hay desprendimiento al manipularla.
FeCl <sub>3</sub>		La pátina presenta tonalidades marrones que se oscurecen en zonas moteadas. Tiene textura rugosa y desprende un polvo fino tras su manipulación.
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		La tonalidad marrón de la pátina parece más oscura que las anteriores. En la superficie se observa cierto brillo a la luz, el cual ya se observaba tras la aplicación del tratamiento. La herrumbre desprende polvo fino.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		La pátina es similar a la herrumbre natural, aunque los colores parecen algo más brillantes. La superficie parece homogénea y no hay desprendimiento de polvo tras su manipulación.
HCl		Las tonalidades marrones de la pátina son mucho más oscuras en este caso que en los anteriores. Los colores de la superficie no son homogéneos y la textura parece muy rugosa.

HNO <sub>3</sub>		A simple vista la pátina parece más rojiza que las herrumbres anteriores. La superficie presenta cierto brillo a la luz, al igual que en la pátina de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . Los colores son homogéneos. La herrumbre desprende polvo tras su manipulación.
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Su aspecto es muy similar a la herrumbre natural. La pátina presenta tonalidades marrones y una superficie heterogénea. No hay desprendimiento de polvo tras su manipulación.
CH <sub>3</sub> COOH		La pátina es igualmente similar a la herrumbre natural, aunque en este caso, la superficie tiene un aspecto más heterogéneo, con variación de colores en la herrumbre.
NaHSO <sub>3</sub>		La pátina tiene un aspecto moteado, presentando zonas muy pequeñas con tonalidades más oscuras.

## 1.1. Análisis de color

Para conocer la evolución en la apariencia estética de las herrumbres, se ha analizado el color de todas ellas en la esfera CIEL\*a\*b\*. La Figura 68 muestra los valores obtenidos en luminosidad (L\*) mientras que la Figura 69 presenta los parámetros cromáticos (a\* y b\*).

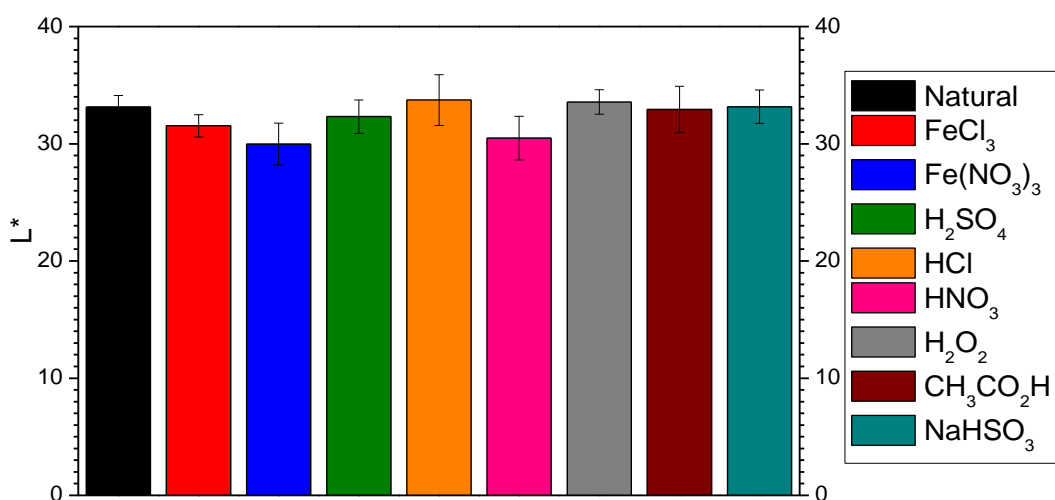


Figura 68. Valores de luminosidad L\* de las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica comparadas con la herrumbre natural tras el mismo tiempo de exposición

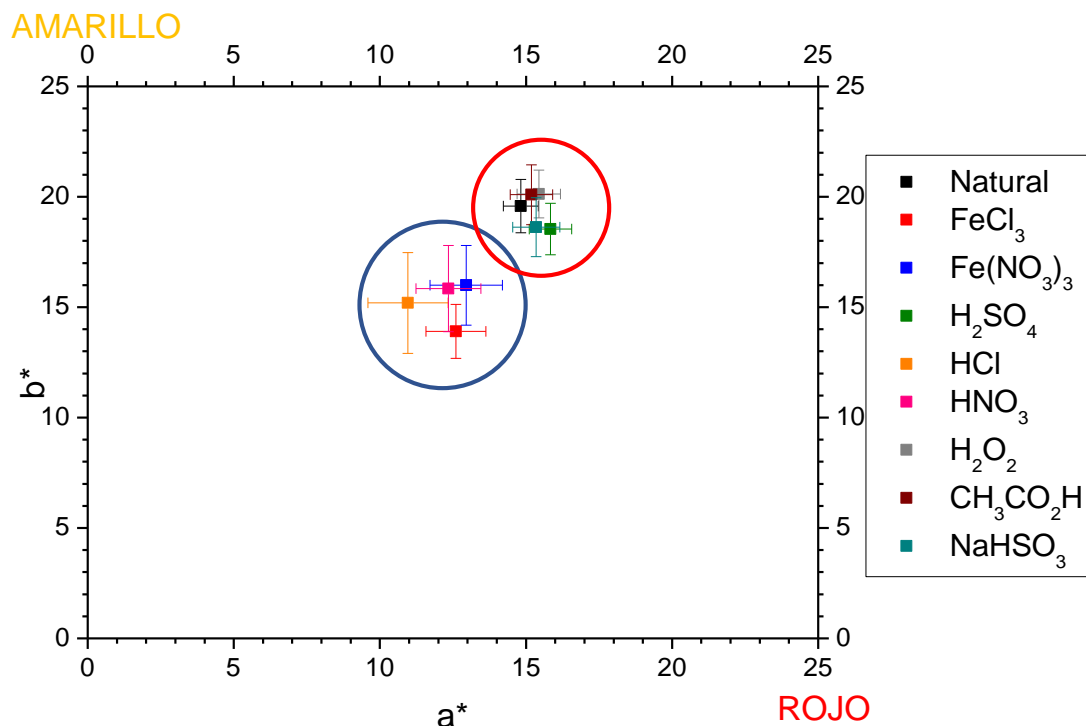


Figura 69. Valores cromáticos  $a^*$  y  $b^*$  de las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica comparadas con la herrumbre natural tras el mismo tiempo de exposición

La luminosidad de las todas las herrumbres es muy similar si se tiene en cuenta la dispersión de los datos, en todos los casos es oscura, con valores que tienden más hacia el negro (Figura 68). Los valores de  $a^*$  y  $b^*$  son positivos en todas las herrumbres lo que indica tonalidades anaranjadas (Figura 69); en la gráfica se distinguen dos grupos según sus parámetros  $a^*$  y  $b^*$ : un primer grupo que corresponde a la herrumbre natural y a las pátinas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{NaHSO}_3$  (círculo rojo en la Figura 69), y un segundo grupo que corresponde a las pátinas de  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$ , las cuales presentan cromaticidades similares y tonos más apagados (círculo azul en la Figura 69).

### 1.1.1. Evaluación de las diferencias de color

Con el fin de conocer las diferencias estéticas entre las distintas herrumbres tras 12 meses de exposición atmosférica, se han calculado las diferencias de color con la fórmula (27) (Tabla 34).

Tabla 34. Valores de las diferencias de color  $\Delta E$  entre las distintas herrumbres después de 12 meses de exposición atmosférica. Valores de  $\Delta E$  de 0 a 1 en azul, valores de 1 a 3 en verde, valores de 3 a 5 en amarillo, valores mayores que 5 en rojo

$\Delta E$	Natural	$\text{FeCl}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HCl}$	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
$\text{NaHSO}_3$	1.09	5.70	4.78	0.98	5.60	4.89	1.55	1.49
$\text{CH}_3\text{COOH}$	0.65	6.85	5.53	1.80	6.52	5.67	0.68	-
$\text{H}_2\text{O}_2$	0.93	7.13	6.01	2.06	6.66	6.09	-	
$\text{HNO}_3$	5.20	2.22	0.80	4.77	3.60	-		
$\text{HCl}$	5.88	3.04	4.33	6.08	-			
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1.67	5.70	4.50	-				
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	5.13	2.63	-					
$\text{FeCl}_3$	6.30	-						

Después de 12 meses de exposición atmosférica, las diferencias estéticas de las herrumbres tienden a atenuarse. El color de la herrumbre natural es muy similar a las pátinas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{NaHSO}_3$ , ya que los valores de  $\Delta E$  son muy bajos. Además, entre estas pátinas también hay una variación pequeña de  $\Delta E$ , lo que indica que todas ellas son similares entre sí. Los demás colores de las pátinas presentan diferencias visuales apreciables respecto a la herrumbre natural; entre estas pátinas también se aprecian diferencias visuales a excepción de las de  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$  y  $\text{HNO}_3$ , las cuales tienen una apariencia muy similar con un valor  $\Delta E = 0.80$ .

## 2. Tasa de corrosión

Durante los 12 meses de exposición los parámetros climáticos y de contaminación han continuado con el proceso de corrosión inicialmente ocasionado por los tratamientos acelerados de patinado. Se ha calculado la pérdida de espesor del material de manera global tras los 12 de exposición atmosférica; en el caso de la herrumbre natural esta pérdida de espesor conlleva únicamente el efecto de la corrosión atmosférica, sin embargo, en las herrumbres generadas inicialmente por tratamientos de patinado la pérdida de espesor corresponde a la acción del tratamiento inicial y a la acción de la corrosión atmosférica. La Tabla 35 muestra los resultados de la pérdida de espesor del acero tras 12 meses de exposición atmosférica.

Tabla 35. Valores medios de la pérdida de espesor del metal base después de 12 meses de exposición atmosférica para la herrumbre natural y las pátinas aceleradas

Tratamiento	Pérdida ( $\mu\text{m/año}$ )
Natural	$5.6 \pm 0.2$
$\text{FeCl}_3$	$12.9 \pm 0.2$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$11 \pm 1$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$8.1 \pm 0.6$
HCl	$10 \pm 2$
$\text{HNO}_3$	$8.0 \pm 0.5$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$5.8 \pm 0.2$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$5.7 \pm 0.1$
$\text{NaHSO}_3$	$10 \pm 1$

Los tratamientos que inicialmente se catalogaron como de baja agresividad (Tabla 17), es decir, aquellos que experimentaban baja pérdida de material tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado ( $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), han experimentado una tasa de corrosión similar a la herrumbre natural tras 12 meses de exposición atmosférica. Así mismo, los tratamientos catalogados inicialmente como de agresividad alta debido a que provocaban una mayor pérdida de material ( $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) han experimentado igualmente una tasa de corrosión superior a la herrumbre natural. Sin embargo, la herrumbre generada inicialmente por aplicación de  $\text{NaHSO}_3$  (catalogado como de agresividad media) ha experimentado una pérdida de material similar a la herrumbre generada inicialmente por aplicación del tratamiento con HCl (catalogado como de agresividad alta).

### 3. Espectroscopía Raman

Se ha realizado un análisis de la superficie de las diferentes herrumbres por espectroscopía Raman tras 12 meses de exposición atmosférica. La Tabla 36 muestra las fases identificadas en las pátinas generadas por los diferentes tratamientos de patinado y en la herrumbre natural.

Tabla 36. Fases identificadas por espectroscopía Raman en la superficie de la herrumbre natural y de las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica

	Natural	FeCl <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	NaHSO <sub>3</sub>
γ-FeOOH	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
β-FeOOH		✓			✓				
α-FeOOH			✓						
Otros	✓			✓		✓	✓	✓	✓

La fase lepidocrocita se ha identificado en todas las pátinas, con independencia del tratamiento de patinado inicial. Por el contrario, se ha identificado akaganeita únicamente en patinas en las que inicialmente se aplicaron tratamientos con iones cloruro (FeCl<sub>3</sub> y HCl), mientras que la goetita se ha detectado exclusivamente en la pátina formada inicialmente con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Además, en algunas muestras también se observan ciertos hombros en torno a 700 cm<sup>-1</sup>; como se comentó en la sección anterior, en el apartado de espectroscopía Raman a 0 meses, esta señal se atribuye a la fase ferrihidrita.

## 4. Difracción de rayos X

La Tabla 37 muestra las fases identificadas por DRX y cuantificadas por el método Rietveld en cada una de las pátinas expuestas a la atmósfera durante 12 meses. Se observa que las pátinas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH y NaHSO<sub>3</sub> presentan una composición semejante a la herrumbre natural, todas ellas expuestas durante 12 meses a la atmósfera de Madrid. Sin embargo, las herrumbres que inicialmente se formaron por la aplicación de tratamientos con iones cloruro (FeCl<sub>3</sub> y HCl) continúan mostrando un elevado contenido en akaganeita incluso tras 12 meses de exposición. De igual modo, las pátinas obtenidas inicialmente a partir de los tratamientos con iones nitrato (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub>) presentan una gran cantidad de goetita. Por último, la fase espinela, aunque de manera minoritaria, se encuentra presente en todas las herrumbres.



Tabla 37. Fases identificadas por DRX en la herrumbre natural y en las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica y su cuantificación en % por el método Rietveld

Tratamiento	Lepidocrocita	Goetita	Akaganeita	Espinela
Natural	89.41	8.30	-	2.40
FeCl <sub>3</sub>	27.09	10.10	62.93	-
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	44.23	53.14	-	2.63
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	82.10	15.23	-	2.67
HCl	59.90	12.09	29.97	-
HNO <sub>3</sub>	67.99	28.35	-	3.76
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	84.14	12.25	-	3.56
CH <sub>3</sub> COOH	85.51	11.14	-	3.35
NaHSO <sub>3</sub>	73.68	22.56	-	3.90

## 5. Microscopía electrónica de barrido

Para conocer las características de la superficie de las herrumbres tras 12 meses de exposición atmosférica, se han analizado en el SEM para detectar la presencia de poros, grietas, y las morfologías de los productos de corrosión. La Figura 70 muestra ejemplos de las diferencias observadas.

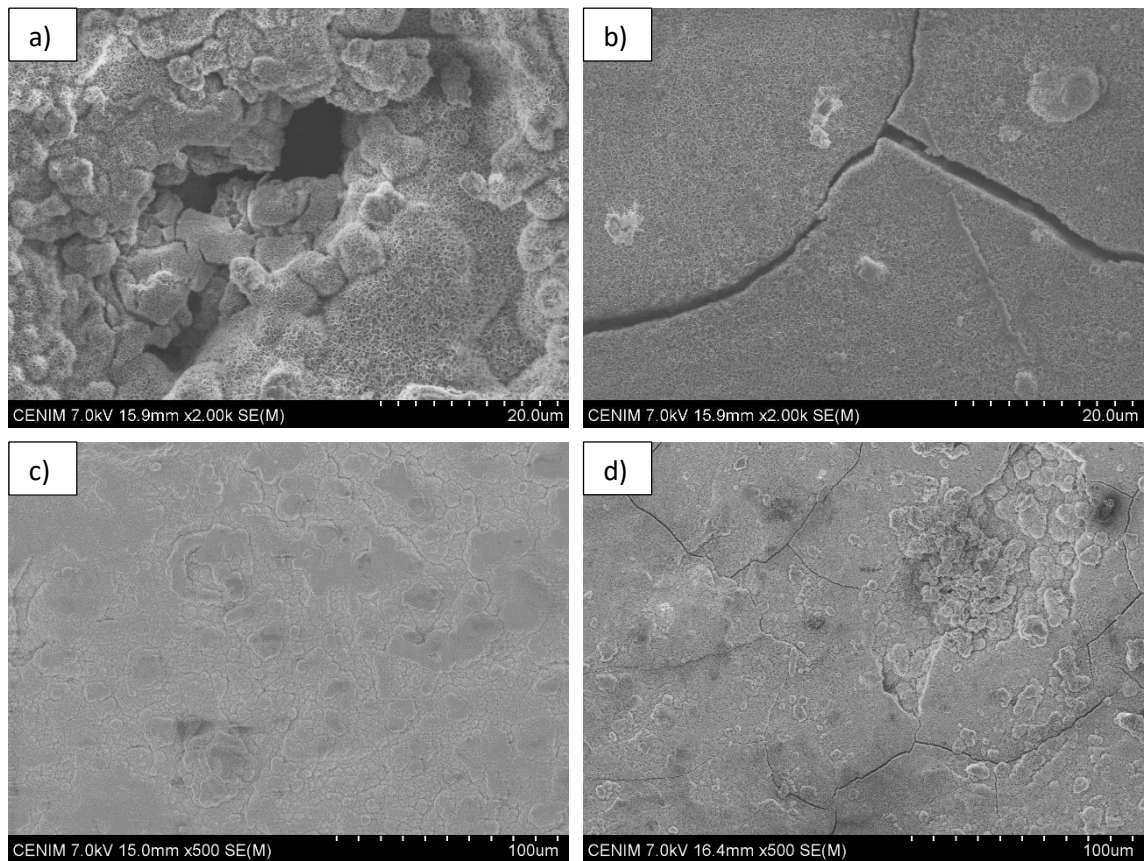


Figura 70. Imágenes por SEM de la superficie de las herrumbres que ilustran los siguientes ejemplos.  
a) Poro, b) grieta, c) herrumbre compacta y d) herrumbre agrietada

La morfología más observada es la que se ha descrito anteriormente como rosa del desierto, la cual se asocia a la fase lepidocrocita. De manera puntual, en el tratamiento de  $\text{HNO}_3$  también se han observado zonas de herrumbre que formaban glóbulos. La Figura 71 muestra los ejemplos de estas morfologías.

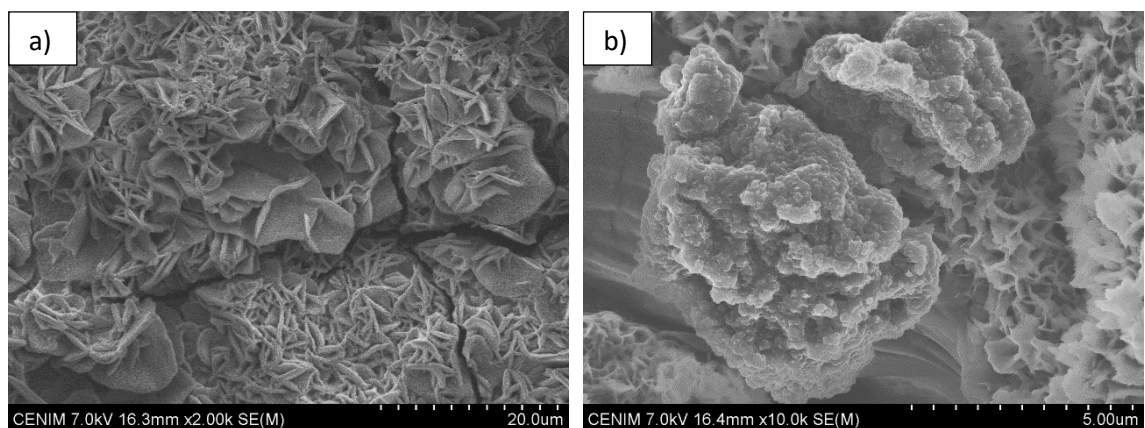


Figura 71. Imágenes representativas de las distintas morfologías observadas por SEM en la superficie de las herrumbres. a) Morfología de rosa del desierto y b) morfología globular

La Tabla 38 resume las observaciones que se han realizado para cada tipo de herrumbre.

Tabla 38. Observaciones realizadas en el SEM de la superficie de las herrumbres tras 12 meses de exposición atmosférica acordes a las imágenes de la Figura 70 y de la Figura 71

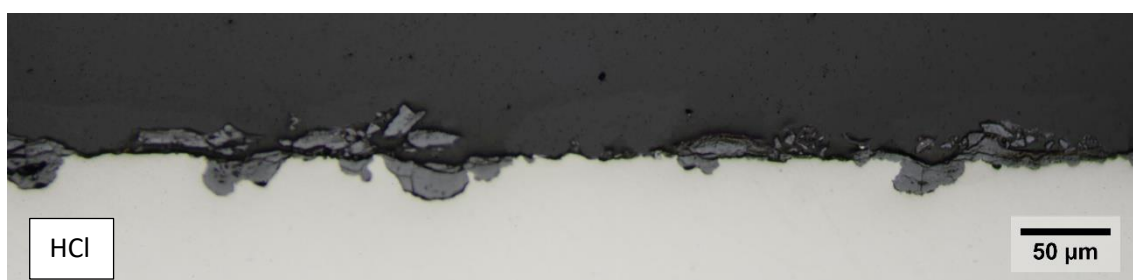
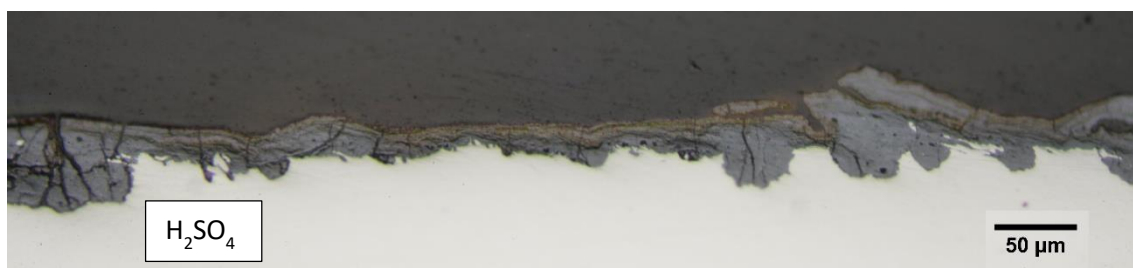
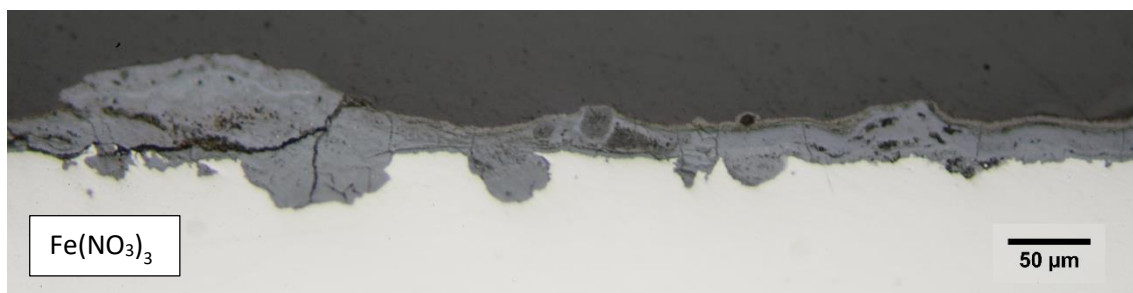
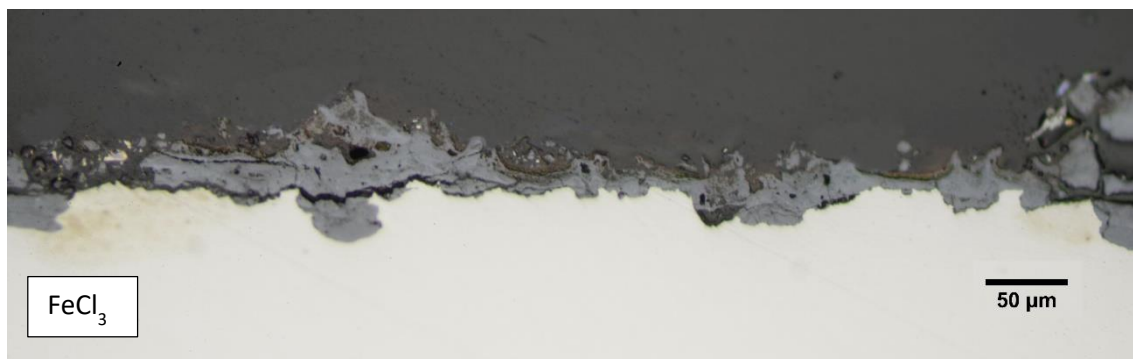
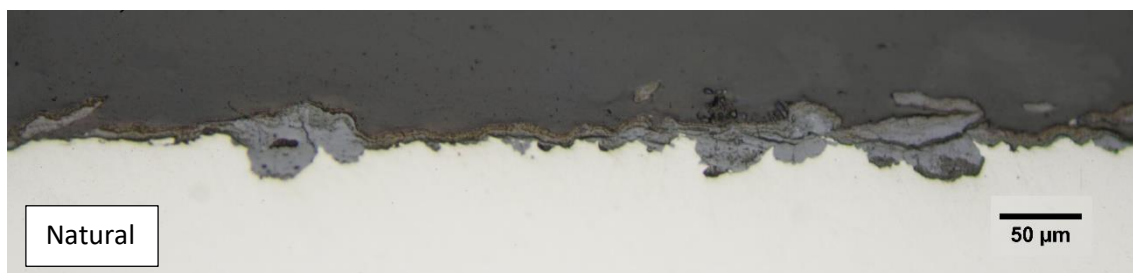
Tratamiento	Poros	Diámetro (μm)	Grietas	Ancho (μm)	Superficie	Morfología
Natural			✓	2	Compacta	Rosa del desierto
FeCl <sub>3</sub>	✓	40	✓	20	Agrietada	Rosa del desierto Globular
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	✓	60	✓	15	Agrietada	Rosa del desierto
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	✓	5	✓	5	Compacta	Rosa del desierto
HCl	✓	60	✓	10	Agrietada	Rosa del desierto
HNO <sub>3</sub>	✓	20	✓	5	Agrietada	Rosa del desierto Globular
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			✓	5	Compacta	Rosa del desierto
CH <sub>3</sub> COOH	✓	20			Compacta	Rosa del desierto
NaHSO <sub>3</sub>			✓	10	Compacta	Rosa del desierto

La superficie de la herrumbre natural formada tras 12 meses de exposición atmosférica destaca por su compacidad. No obstante, las pátinas de los tratamientos de menor agresividad, es decir, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH y NaHSO<sub>3</sub>, aunque en menor grado, también presentan notable compacidad. Las pátinas de los tratamientos más agresivos continúan mostrándose fracturadas y con textura grosera tras 12 meses de exposición atmosférica.

## 6. Sección transversal

### 6.1. Microscopía óptica

La Figura 72 muestra imágenes representativas de la sección transversal correspondiente a las diferentes pátinas tras 12 meses de exposición atmosférica.





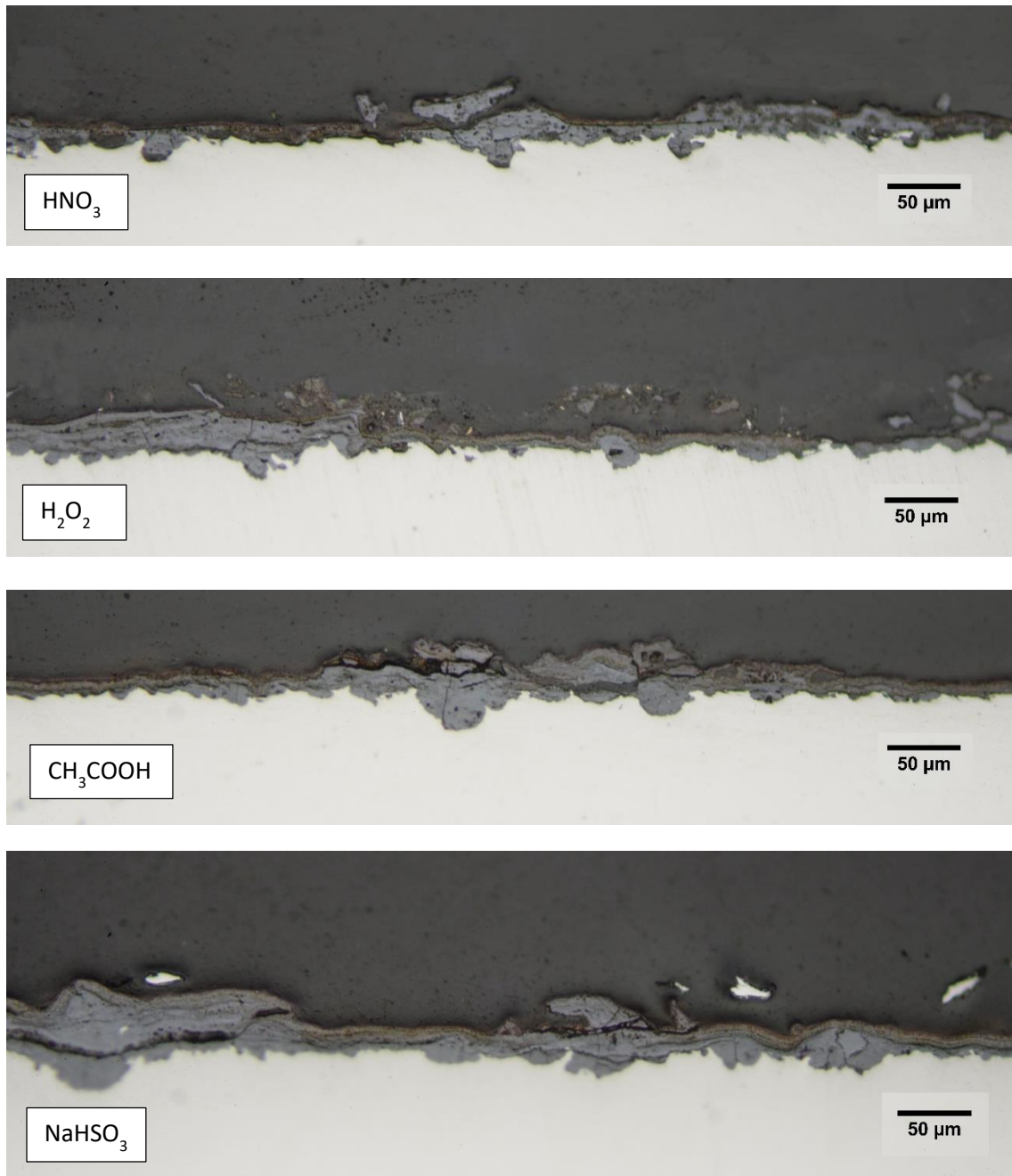


Figura 72. Imágenes representativas de la sección transversal de la herrumbre natural y de las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica

Las pátinas generadas inicialmente por los distintos tratamientos acelerados son bastante compactas tras 12 meses de exposición atmosférica. En algunas de ellas aparecen fisuras de gran tamaño debido al proceso de preparación de la muestra, lo que indica que son en general frágiles. La pátina de HCl es la que se fractura con mayor facilidad, pudiendo haber pérdida de los productos de corrosión más superficiales.

El espesor de las herrumbres es muy variable, tal y como se observa en la Figura 72. Para conocer de manera más precisa los espesores de las herrumbres tras 12 meses de exposición atmosférica

se ha utilizado una sonda por inducción magnética para su medida. La Tabla 39 muestra los resultados de las medias de espesor y su correspondiente error con un intervalo de confianza al 95%.

Tabla 39. Valores medios de espesor obtenidos con la sonda de inducción magnéticas de la herrumbre natural y de las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica, y su correspondiente error con un intervalo de confianza del 95%

Tratamiento	Media ( $\mu\text{m}$ )
Natural	$20 \pm 2$
$\text{FeCl}_3$	$49 \pm 1$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$44 \pm 3$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$26 \pm 2$
HCl	$28 \pm 2$
$\text{HNO}_3$	$29 \pm 2$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$20 \pm 2$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$26 \pm 3$
$\text{NaHSO}_3$	$38 \pm 4$

Los espesores obtenidos en las herrumbres generadas por aplicación de tratamientos acelerados y tras 12 meses de exposición atmosférica tienen mucha dispersión, lo que produce un solapamiento en los datos de los espesores de las pátinas. De manera genérica se observa que las pátinas generadas inicialmente por aplicación de tratamientos con sales ( $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) tienen una media de espesor de herrumbre superior a la del resto de las herrumbres.

## 6.2. Espectroscopía Raman

La Tabla 40 muestra las fases identificadas por espectroscopía Raman en la sección transversal de las pátinas aceleradas después de 12 meses de exposición atmosférica.

Tabla 40. Fases identificadas por espectroscopía Raman en la sección transversal de la herrumbre natural y de las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica

Tratamiento	Lepidocrocita	Goetita	Akaganeita	Ferrihidrita
Natural	✓	✓		✓
FeCl <sub>3</sub>	✓		✓	✓
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	✓	✓		✓
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	✓	✓		✓
HCl	✓		✓	✓
HNO <sub>3</sub>	✓	✓		✓
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	✓	✓		✓
CH <sub>3</sub> COOH	✓	✓		✓

Comienza a observarse cierta estratificación en las herrumbres. La fase ferrihidrita se localiza principalmente en la parte más interna de la herrumbre, en contacto con el metal base, mientras que la lepidocrocita se detecta en la parte externa. Por otro lado, la goetita se localiza en la zona intermedia de la herrumbre, entre las fases lepidocrocita y ferrihidrita. Adicionalmente, también se observa también lepidocrocita en la parte interna de la herrumbre, asociada frecuentemente a la presencia de grietas.

### 6.3. Mapeo por espectroscopía Raman y EDS de la sección transversal

Las pátinas aceleradas expuestas durante 12 meses a la atmósfera de Madrid se han agrupado según las similitudes del espectro suma generado en el ACP. En la agrupación se ha tenido en cuenta las fases que presentaban señales más intensas en el espectro suma generado en la zona de mapeo con mayor número de espectros.

#### 6.3.1. Pátinas aceleradas de FeCl<sub>3</sub> y HCl

Se ha realizado mapeo por espectroscopía Raman en varias zonas de la sección transversal de las pátinas de FeCl<sub>3</sub> y HCl tras 12 meses de exposición atmosférica. La Figura 73 muestra el mosaico completo de la sección transversal de ambas probetas y la localización de las zonas en

las que se ha realizado el análisis. Los resultados mostrados a continuación están referidos a las zonas señaladas en la imagen en rojo. La Tabla 41 muestra las condiciones de análisis por espectroscopía Raman de las zonas de mapeo en rojo.

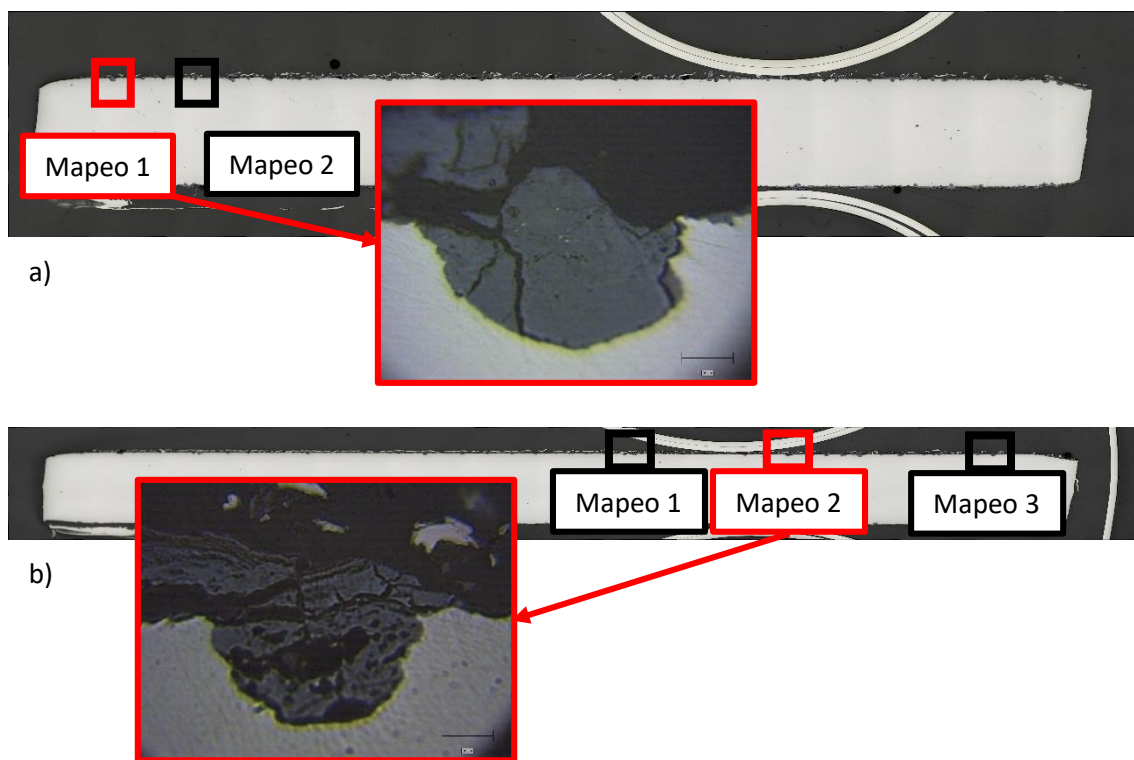


Figura 73. Mosaico de la sección transversal de la pátina aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica y localización de las zonas de mapeo por espectroscopía Raman de a)  $\text{FeCl}_3$  y b)  $\text{HCl}$

Tabla 41. Condiciones de medida por espectroscopía Raman de las dos zonas de mapeo presentadas en los resultados de las pátinas de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$  después de 12 meses de exposición atmosférica

Condiciones de mapeo	$\text{FeCl}_3$	$\text{HCl}$
Nº acumulaciones	1	1
Tiempo de acumulación	20 s	30 s
Potencia láser	80 $\mu\text{W}$	80 $\mu\text{W}$
Objetivo	50x	50x
Espaciado de espectros	1 x 1 $\mu\text{m}$	1 x 1 $\mu\text{m}$
Nº espectros totales	7474	6232

En el primer análisis realizado con el programa Wire 3.4 se ha seleccionado los rangos de números de onda correspondientes a las señales más intensas de las fases identificadas previamente por espectroscopía Raman en la sección transversal: lepidocrocita, ferrihidrita y akaganeita. Puesto que la ferrihidrita y la akaganeita tienen su señal más intensa en un rango de



números de onda parecido, se ha seleccionado una segunda señal de la akaganeita para su estudio. La Figura 74 y la Figura 75 muestran las imágenes de la sección transversal con aquellas zonas cuyos rangos de número de onda seleccionados son más intensos en el espectro Raman.

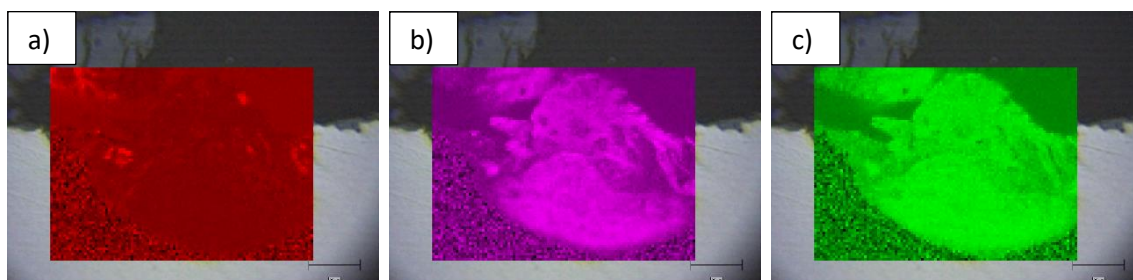


Figura 74. Imágenes a color de la zona de mapeo de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  con espectros más intensos para los rangos de números de onda de a) lepidocrocita ( $223\text{-}272\text{cm}^{-1}$ ), b) akaganeita ( $272\text{-}351\text{cm}^{-1}$ ) y c) ferrihidrita y akaganeita ( $687\text{-}765\text{cm}^{-1}$ )

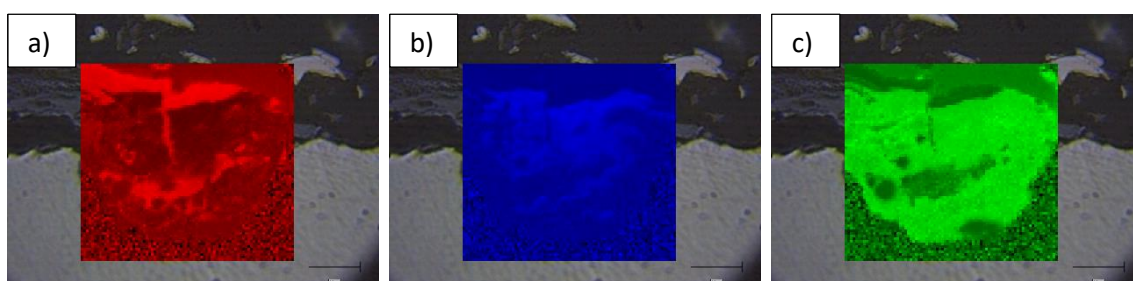


Figura 75. Imágenes a color de la zona de mapeo de la sección transversal de la pátina de HCl con espectros más intensos para los rangos de números de onda de a) lepidocrocita ( $219\text{ - }284\text{ cm}^{-1}$ ), b) akaganeita ( $284\text{-}4358\text{ cm}^{-1}$ ) y c) ferrihidrita y akaganeita ( $623\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ )

Las dos pátinas presentan lepidocrocita en la parte exterior de la herrumbre, no obstante, existen diferencias significativas entre ambas. Mientras que la pátina de  $\text{FeCl}_3$  apenas presenta lepidocrocita, la de HCl presenta gran cantidad de esta fase, localizada tanto en la parte externa como en la parte interna de la herrumbre, donde parece haber avanzado a través de poroso y grietas. En el caso de la fase akaganeita, en ambos casos parece abundante, sin embargo, en la pátina de  $\text{FeCl}_3$  se localiza en toda la sección transversal mientras que en la de HCl parece localizarse en la parte central e inferior. Por otro lado, en ambas herrumbres se observa la señal propia de akaganeita y ferrihidrita en toda la sección transversal.

En un análisis más exhaustivo con el programa Multicorr, se ha realizado un análisis de cinco CP en la pátina de  $\text{FeCl}_3$  después de 12 meses de exposición atmosférica y en la de HCl se ha realizado un análisis de seis CP. La Figura 76 muestra los espectros suma de ambas pátinas generados en el ACP.

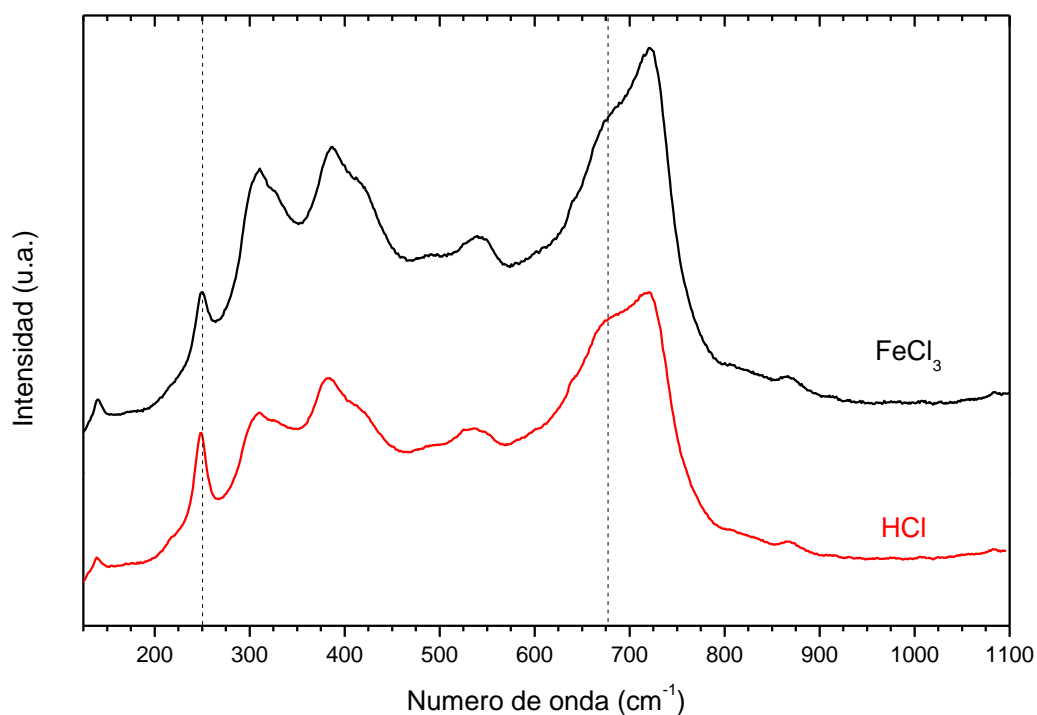


Figura 76. Espectro suma generado en el ACP de las pátinas de  $\text{FeCl}_3$  (negro) y HCl (rojo) después de 12 meses de exposición atmosférica. con líneas de puntos para los números de onda a 250 y 677  $\text{cm}^{-1}$

El perfil del espectro suma es muy similar en las dos pátinas, la única diferencia se observa en la señal a 250  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la fase lepidocrocita y en la señal a 677  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a lepidocrocita, ferrihidrita, o a una mezcla de ambas fases. En la pátina de HCl estas señales son algo más intensas, confirmando lo observado con el programa Wire 3.4, que la pátina de HCl tiene mayor cantidad de lepidocrocita; es posible que la señal a 677  $\text{cm}^{-1}$  tenga influencia también de la ferrihidrita, con lo que esta fase puede ser igualmente más abundante en la pátina de HCl.

Para conocer en mayor profundidad las fases que componen la sección transversal de las herrumbres, se hace un estudio de los espectros generados en el ACP de cada una de ellas. La figura muestra cada uno de los espectros generados para los distintos CP de las dos pátinas, la tabla indica la covarianza de cada CP y las señales más intensas del espectro generado.

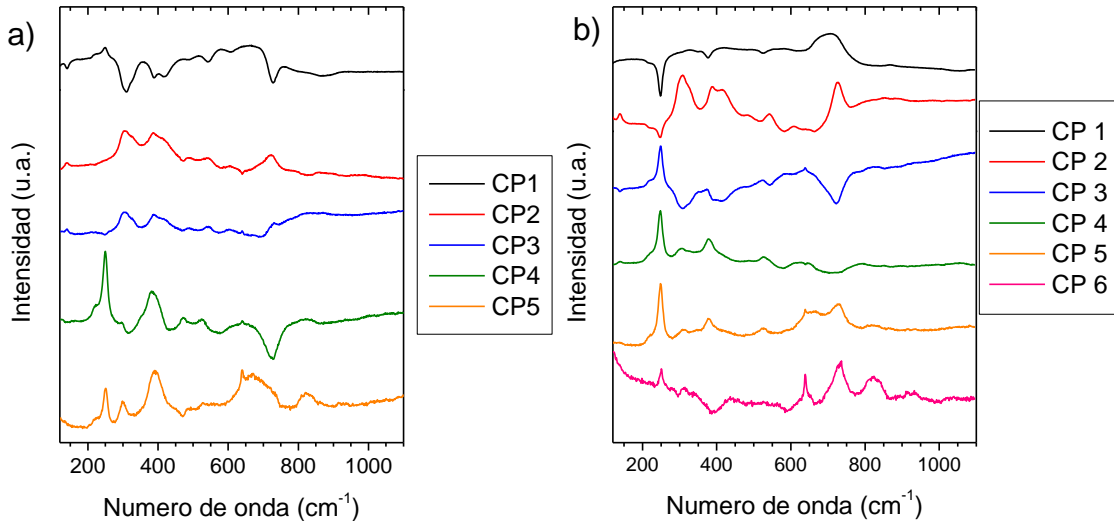


Figura 77. Espectros de los componentes principales generados en el análisis de las pátinas después de 12 meses de exposición atmosférica de a) cinco CP en  $\text{FeCl}_3$  y b) seis CP en  $\text{HCl}$

Tabla 42. Covarianza y señales de los espectros generados en el ACP de cada componente principal en el análisis de la sección transversal de las pátinas de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$  tras 12 meses de exposición atmosférica

Componente principal	$\text{FeCl}_3$		$\text{HCl}$	
	Covarianza	Señales ( $\text{cm}^{-1}$ )	Covarianza	Señales ( $\text{cm}^{-1}$ )
CP1	51.99	310, 728	48.39	705
CP2	11.65	305, 386, 722	19.25	140, 309, 387, 415, 543, 608, 725
CP3	8.86	305, 390, 730	15.21	248
CP4	3.40	250, 383	5.39	248, 308, 379, 526
CP5	2.24	250, 300, 392, 526, 638, 669	1.44	248, 378, 727
CP6			1.24	250, 638, 733

Los espectros de los CP muestran que en ambas pátinas están presentes lepidocrocita y akaganeita sin mezclar con otras fases, ya que en los espectros generados se observan perfiles muy similares a los de estas fases. Además, el espectro del CP 5 de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  indica posible presencia de goetita en la herrumbre, debido a la similitud de la señal en  $392 \text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, la pátina de  $\text{HCl}$  presenta en su CP1 una única señal a números de onda similares a la ferrihidrita, con lo que se espera que esta fase se encuentre en abundancia y sin mezclar.

## EDS

En la sección transversal se las herrumbres expuestas durante 12 meses en la atmósfera de Madrid se ha podido realizar un análisis por EDS. En estos análisis se ha realizado un seguimiento de los elementos aleantes en la pátina, especialmente del Cr. A continuación, se presentan las imágenes de contraste de color obtenidas en el SEM y la cuantificación de Cr en zonas seleccionadas de la herrumbre (Figura 78 y Figura 79).

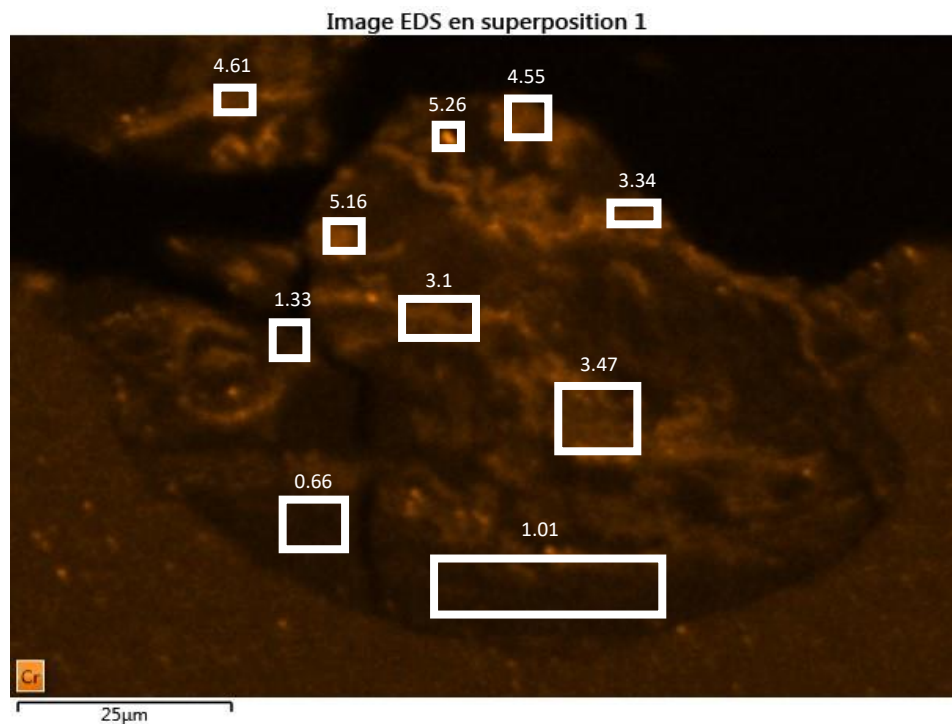


Figura 78. Imagen de contraste de color por EDS de la concentración de Cr en la sección transversal de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  tras 12 meses de exposición atmosférica, localización y cuantificación de la concentración de Cr en % en masa

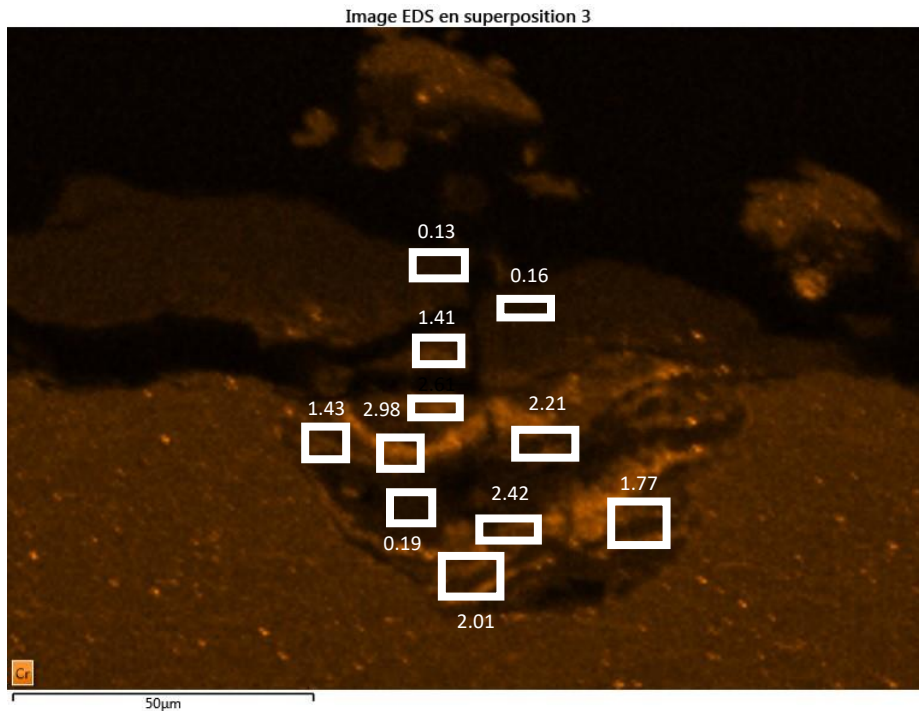


Figura 79. Imagen de contraste de color por EDS de la concentración de Cr en la sección transversal de la pátina de HCl tras 12 meses de exposición atmosférica, localización y cuantificación de la concentración de Cr en % en masa

En la pátina de  $\text{FeCl}_3$  se observan concentraciones de Cr muy superiores a la del metal base (0.81 % en masa), especialmente en la parte externa de la herrumbre. En la pátina de HCl las concentraciones de Cr son algo inferiores al caso anterior, estas zonas de alta concentración de Cr se localizan principalmente en la parte interna y central de la herrumbre.

Se ha unificado la información proporcionada por ambas técnicas de análisis para construir una imagen de la sección transversal. Esta imagen incluye información de la distribución de fases en distintos dominios en la herrumbre y las zonas asociadas con mayor concentración en Cr. La Figura 80 muestra las imágenes de las pátinas de  $\text{FeCl}_3$  y HCl mientras que la Figura 81 muestra los espectros de los distintos dominios identificados.

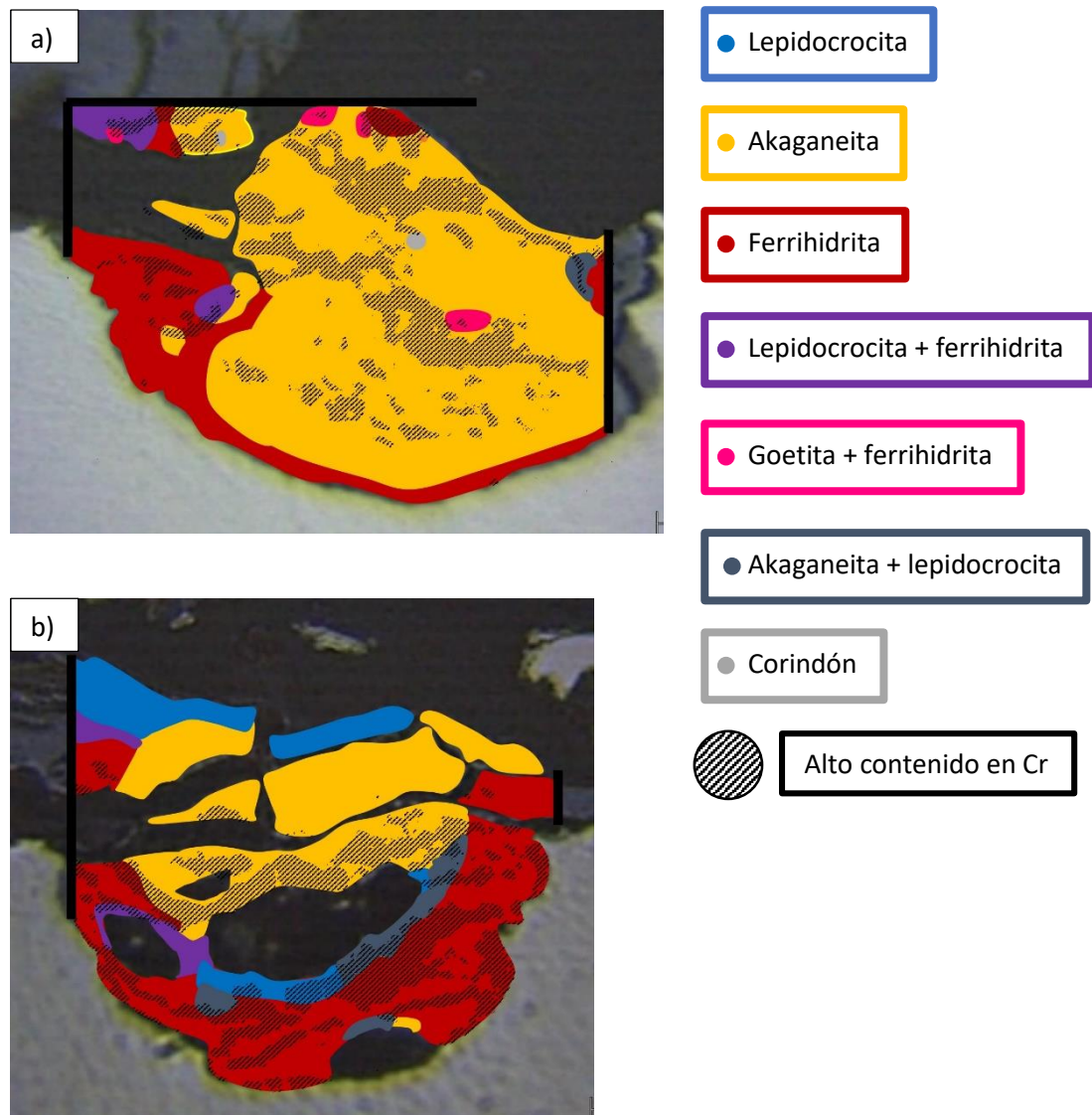


Figura 80. Construcción de la imagen de la sección transversal de las pátinas expuestas durante 12 meses a la atmósfera con la distribución de los dominios de las distintas fases asignadas y la localización de las zonas con concentración de Cr igual o mayor al metal base a)  $\text{FeCl}_3$  y b)  $\text{HCl}$

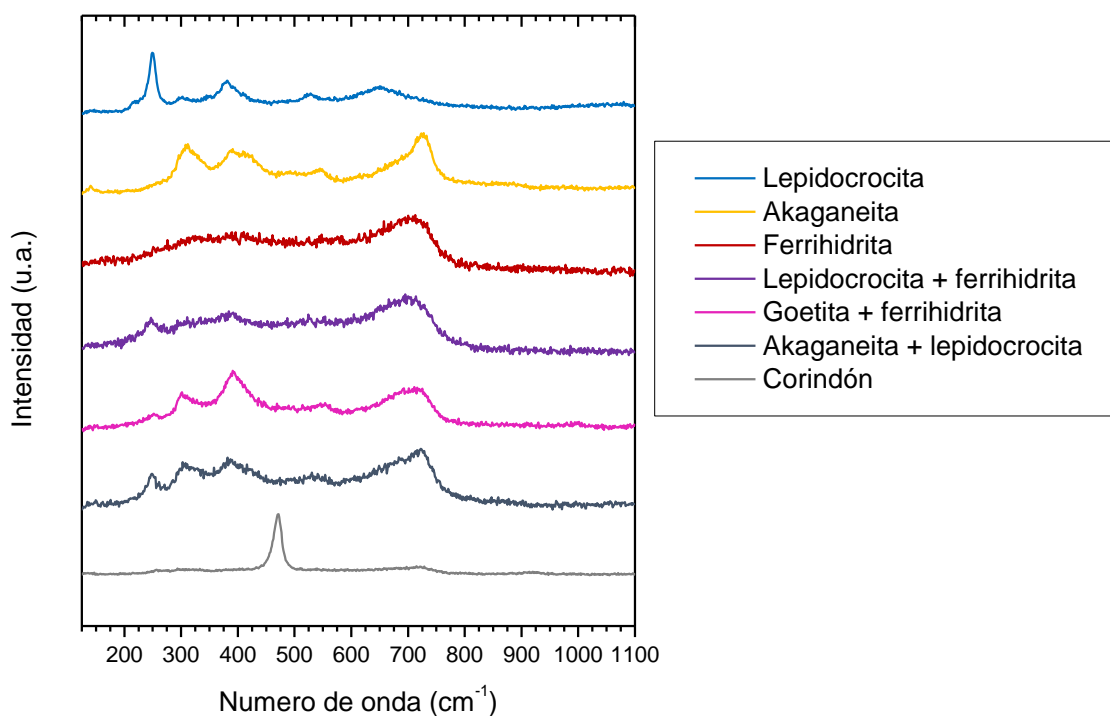


Figura 81. Espectros de los distintos dominios asignados en la imagen construida de la sección transversal para las pátinas aceleradas de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$  después de 12 meses de exposición atmosférica

En ambas pátinas se identifica ferrihidrita en contacto con el metal base, sin embargo, esta fase es mucho más abundante en el caso de la pátina de  $\text{HCl}$ . En la zona superior se localiza akaganeita, en la pátina de  $\text{FeCl}_3$  esta fase es abundante y se observa en toda la herrumbre, mientras que en la pátina de  $\text{HCl}$  se ha identificado un dominio de lepidocrocita asociado a la presencia de poros y grietas. Por otro lado, la pátina de  $\text{HCl}$  presenta lepidocrocita en la parte más externa de la herrumbre, a diferencia de la de  $\text{FeCl}_3$  que apenas presenta esta fase. Además, tal y como se indicaba en el CP5 de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  (Figura 77), aparece un pequeño dominio con mezcla de goetita; también se ha identificado un pequeño dominio de corindón que proviene de los restos de la limpieza abrasiva inicial de la capa de calamina en las chapas de acero.

Las zonas de alta concentración de  $\text{Cr}$  están asociadas en ambos casos a las fases akaganeita y ferrihidrita. La diferencia entre ambas pátinas radica en que, mientras que en la de  $\text{FeCl}_3$  el  $\text{Cr}$  se localiza especialmente en la parte central y exterior de la herrumbre, en el caso de la de  $\text{HCl}$  se encuentra principalmente en la parte interna de la pátina.



### 6.3.2. Pátinas aceleradas de $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{NaHSO}_3$

En las pátinas aceleradas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NaHSO}_3$  se han analizado dos zonas por mapeo de espectroscopía Raman en la sección transversal de las herrumbres. La Figura 82 indica la localización de las zonas de mapeo, los resultados mostrados a continuación son los de las zonas remarcadas en color rojo; la Tabla 43 muestra las condiciones de medida de dichas zonas.

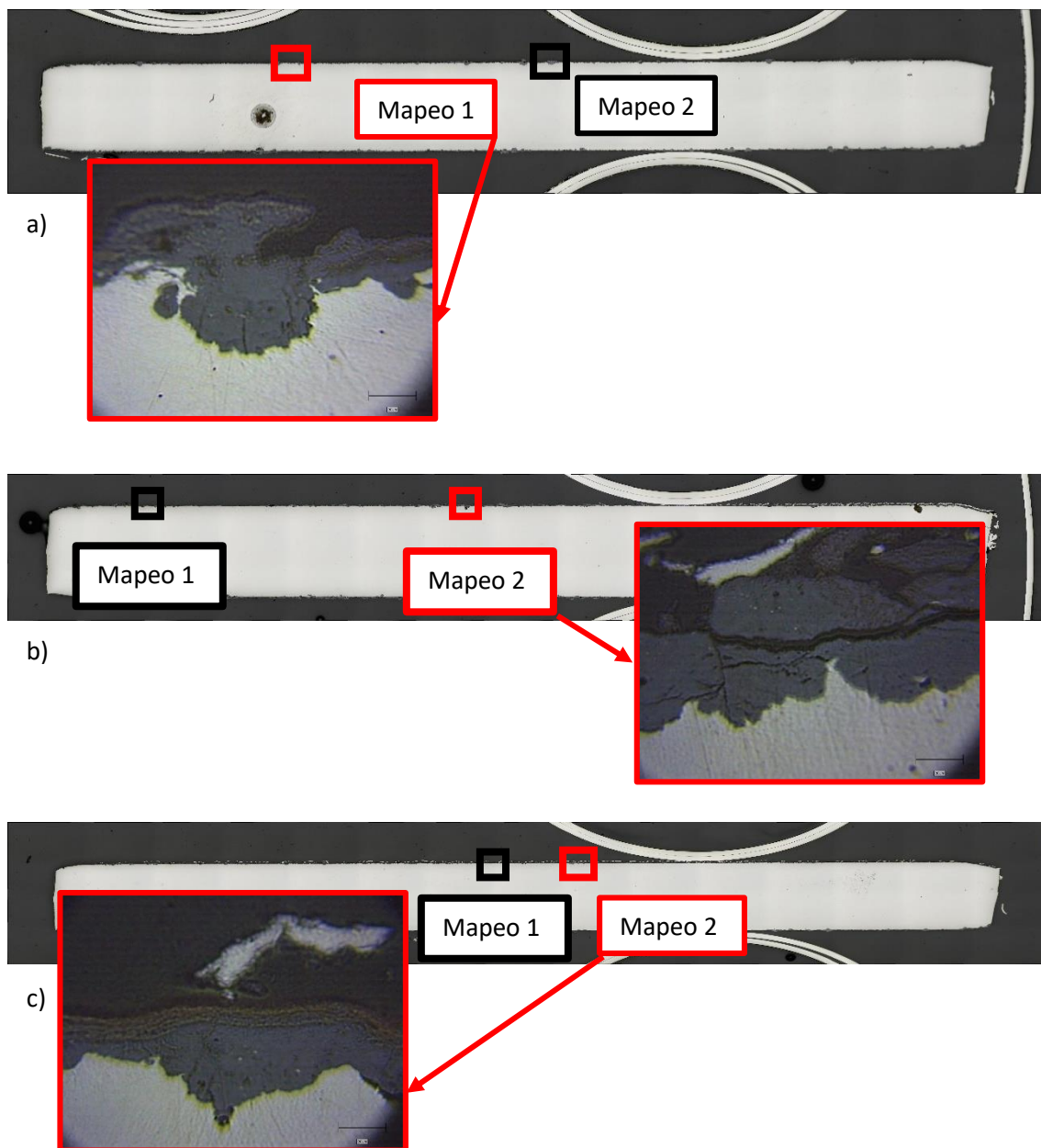


Figura 82. Mosaico de la sección transversal de las pátinas aceleradas después de 12 meses de exposición atmosférica, y localización de las zonas de mapeo analizadas con espectroscopía Raman de las herrumbres de a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , b)  $\text{H}_2\text{O}_2$  y c)  $\text{NaHSO}_3$



Tabla 43. Condiciones de medida por espectroscopía Raman de las zonas de mapeo presentadas en los resultados de las pátinas aceleradas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NaHSO}_3$  después de 12 meses de exposición atmosférica

Condiciones de mapeo	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{NaHSO}_3$
Nº acumulaciones	1	1	2
Tiempo de acumulación	25 s	20 s	10 s
Potencia láser	80 $\mu\text{W}$	80 $\mu\text{W}$	80 $\mu\text{W}$
Objetivo	50x	50 x	50x
Espaciado de espectros	1 x 1 $\mu\text{m}$	1 x 1 $\mu\text{m}$	1 x 1 $\mu\text{m}$
Nº espectros totales	2346	2475	2014

En un análisis preliminar con programa Wire 3.4 se han analizado los rangos de números de onda de las señales más intensas de las fases lepidocrocita, goetita y ferrihidrita. El programa genera imágenes a color en la que los espectros que presentan dichos rangos con gran intensidad, aparecen coloreados en la imagen (Figura 83, Figura 84 y Figura 85).

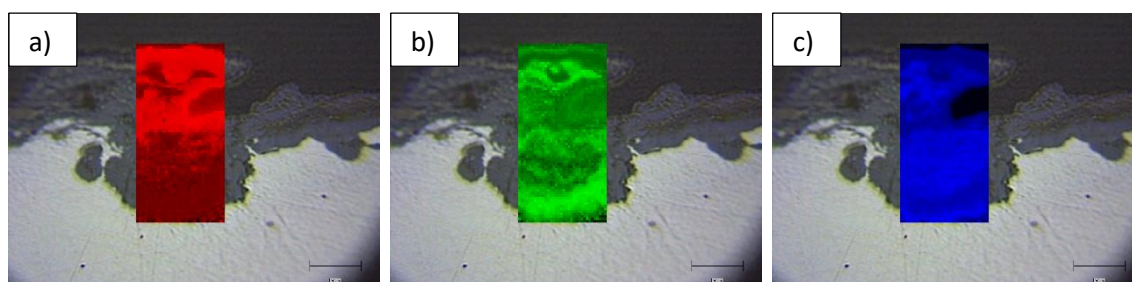


Figura 83. Imágenes a color de la zona de mapeo de la sección transversal de la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con espectros más intensos para los rangos de a) lepidocrocita 230-274  $\text{cm}^{-1}$ , b) goetita 346-448  $\text{cm}^{-1}$  y c) ferrihidrita 668-776  $\text{cm}^{-1}$

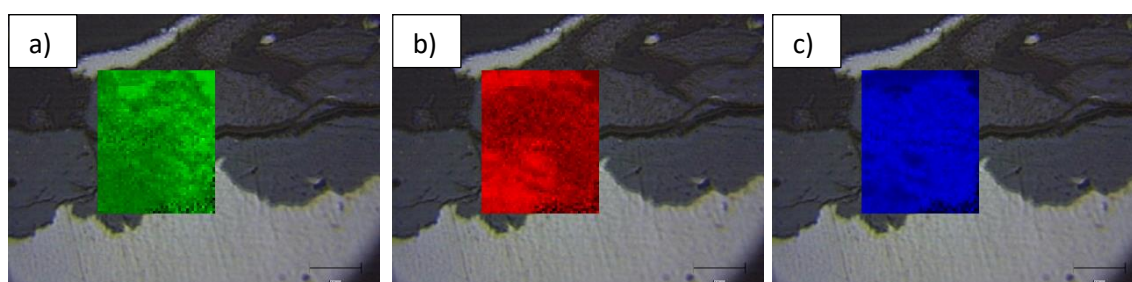


Figura 84. Imagen de la zona de mapeo de la sección transversal de la pátina de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tras 12 meses de exposición atmosférica para los rangos de a) lepidocrocita (232-285  $\text{cm}^{-1}$ ), b) goetita (352-460  $\text{cm}^{-1}$ ) y c) ferrihidrita (624-775  $\text{cm}^{-1}$ )

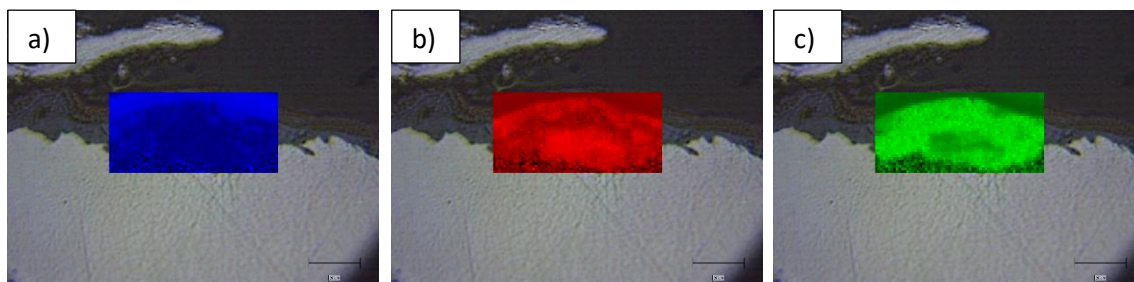


Figura 85. a) Imagen de la zona analizada de la sección transversal de la pátina de  $\text{NaHSO}_3$  tras 12 meses de exposición atmosférica, b) imágenes a color de la zona de mapeo con espectros más intensos para los rangos de lepidocrocita ( $223\text{--}283\text{ cm}^{-1}$ ), c) goetita ( $348\text{--}459\text{ cm}^{-1}$ ) y d) ferrihidrita ( $623\text{--}778\text{ cm}^{-1}$ )

En las tres pátinas estudiadas la fase lepidocrocita parece localizarse en mayor proporción en la parte exterior de la herrumbre, mientras que la goetita se encuentra principalmente en la zona central e interna. Por otro lado, en los tres casos la ferrihidrita parece abundante y presenta señales en toda la sección transversal.

En un segundo análisis más exhaustivo con el programa Multicorr, se ha realizado un ACP de los espectros de la zona de mapeo. El programa genera un espectro el cual es la suma de todos los espectros de la zona de la herrumbre analizada. La Figura 86 muestra los espectros suma de las pátinas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NaHSO}_3$ .

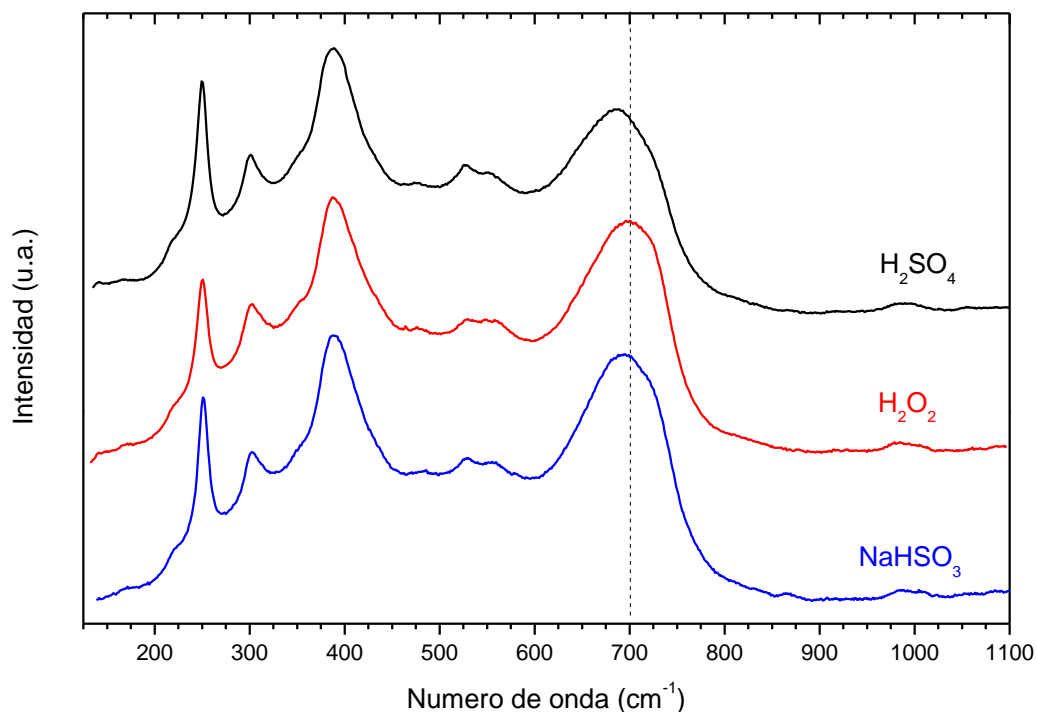


Figura 86. Espectro suma generado en el ACP de las pátinas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (negro),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (rojo) y  $\text{NaHSO}_3$  (azul) después de 12 meses de exposición atmosférica con líneas de puntos a  $700\text{ cm}^{-1}$

Los espectros suma de la Figura 86 son muy similares en las tres pátinas, mostrando únicamente una ligera disminución de la señal a  $700\text{ cm}^{-1}$  en la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  respecto a las pátinas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NaHSO}_3$ . Esta disminución puede significar menor cantidad de ferrihidrita en la herrumbre de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pero es necesario un análisis de los espectros de cada CP generados por el programa para un estudio en mayor profundidad. La Figura 87 muestra los espectros de cada CP para las tres pátinas: seis CP en la de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , siete CP en la de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y cinco en la pátina de  $\text{NaHSO}_3$ . La Tabla 44 sin embargo, muestra la covarianza de cada CP en la muestra y las señales de los espectros generados.

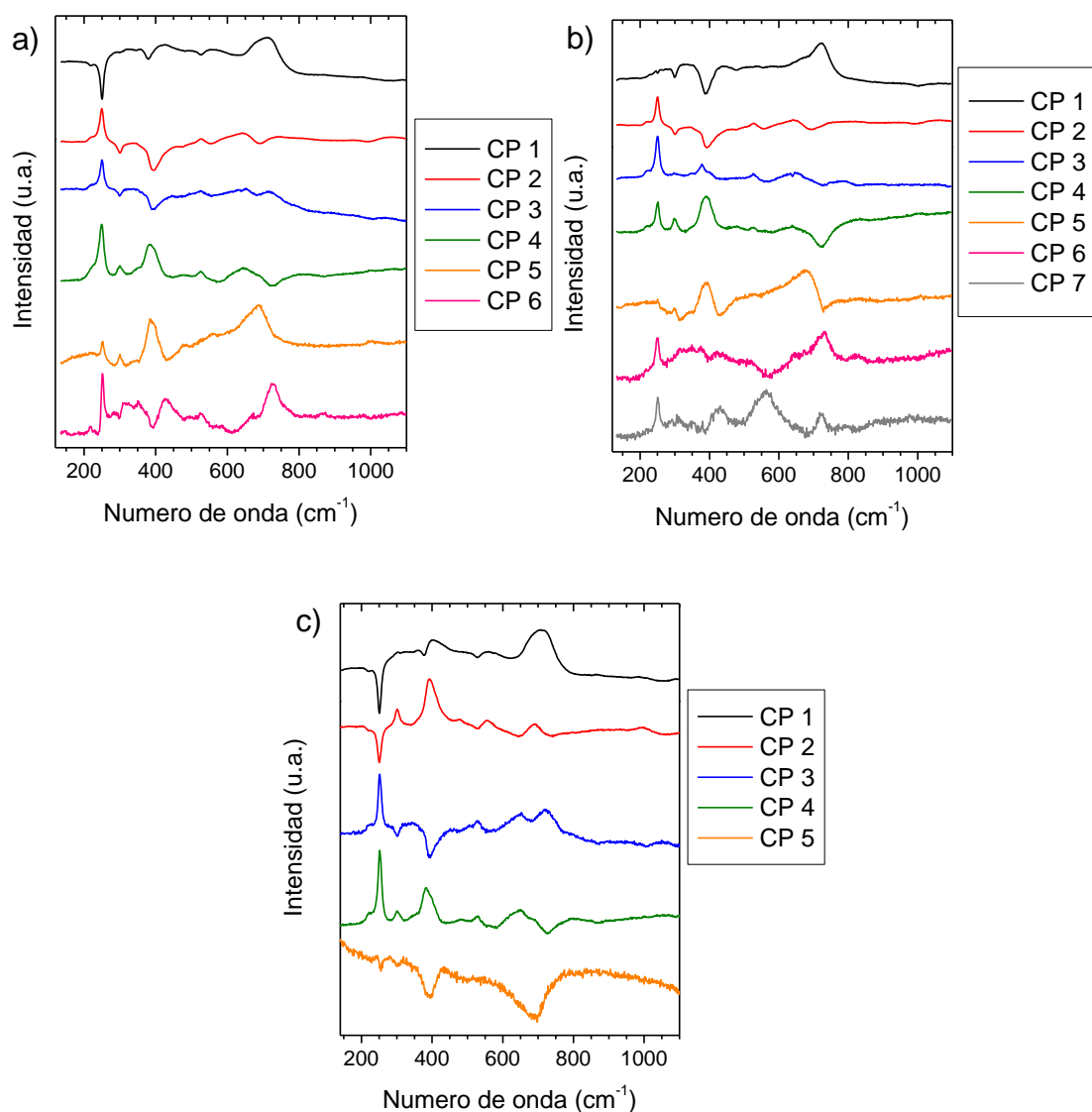


Figura 87. Espectros de los componentes principales generados en el análisis de las pátinas después de 12 meses de exposición atmosférica de a) seis CP en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , b) siete CP en  $\text{H}_2\text{O}_2$  y c) cinco CP en  $\text{NaHSO}_3$

Tabla 44. Covarianza y señales de los espectros generados en el ACP de cada componente principal en el análisis de la sección transversal de las pátinas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NaHSO}_3$  tras 12 meses de exposición atmosférica

Componente principal	$\text{H}_2\text{SO}_4$		$\text{H}_2\text{O}_2$		$\text{NaHSO}_3$	
	Covarianza	Señales ( $\text{cm}^{-1}$ )	Covarianza	Señales ( $\text{cm}^{-1}$ )	Covarianza	Señales ( $\text{cm}^{-1}$ )
CP1	80.43	710	58.39	721	77.76	404, 562, 713
CP2	9.39	250, 527	10.18	249, 527, 639	7.43	301, 392, 476, 555, 692
CP3	2.48	248, 526, 654	3.52	250, 378, 528, 648	2.56	252, 525, 650, 720
CP4	1.61	250, 300, 386, 527, 650	3.31	250, 300, 390, 636	1.69	252, 303, 381, 482, 525, 650
CP5	0.82	253, 301, 386, 688	1.45	390, 674	0.85	-
CP6	0.35	253, 730	0.56	250, 730		
CP7			0.35	250, 429, 560, 721		

Los espectros de los CP son también muy similares en las tres pátinas. En el CP1 se observa un perfil muy similar al de la ferrihidrita, con una señal intensa en torno a  $710 \text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, el CP2 y 3 (CP3 y 4 en el caso de la pátina de  $\text{NaHSO}_3$ ) indica la presencia de lepidocrocita, previsiblemente con distintos grados de cristalización, mientras que el CP3 (CP2 en el caso de  $\text{NaHSO}_3$ ) muestra la influencia de la goetita en la muestra.

## EDS

En los análisis por EDS se ha realizado especialmente un seguimiento al elemento Cr. Las micrografías de la sección transversal muestran una imagen de contraste de color en la que las zonas con mayor concentración de Cr aparecen con mayor intensidad de color. Sin embargo, para conocer la concentración en masa, es necesario realizar análisis en zonas específicas. La Figura 88, Figura 89 y Figura 90 muestran las zonas de análisis de concentración de Cr por EDS y los resultados de cada una de ellas.

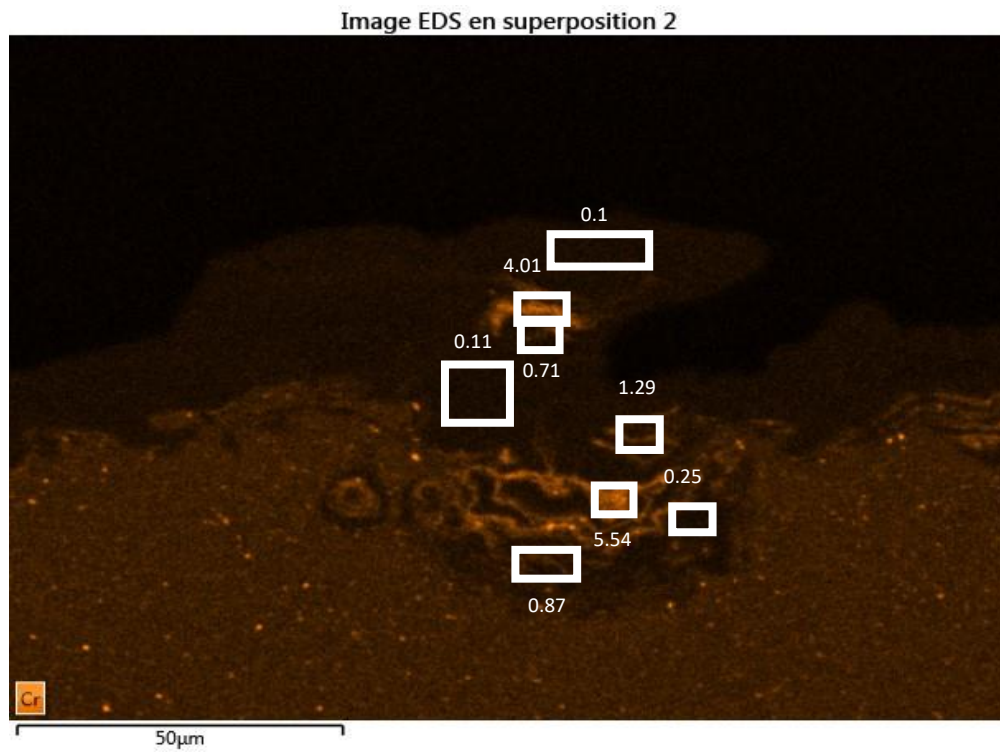


Figura 88. Imagen de contraste de color por EDS de la concentración de Cr en la sección transversal de la pátina de  $H_2SO_4$  tras 12 meses de exposición atmosférica, localización y cuantificación de la concentración de Cr en % en masa

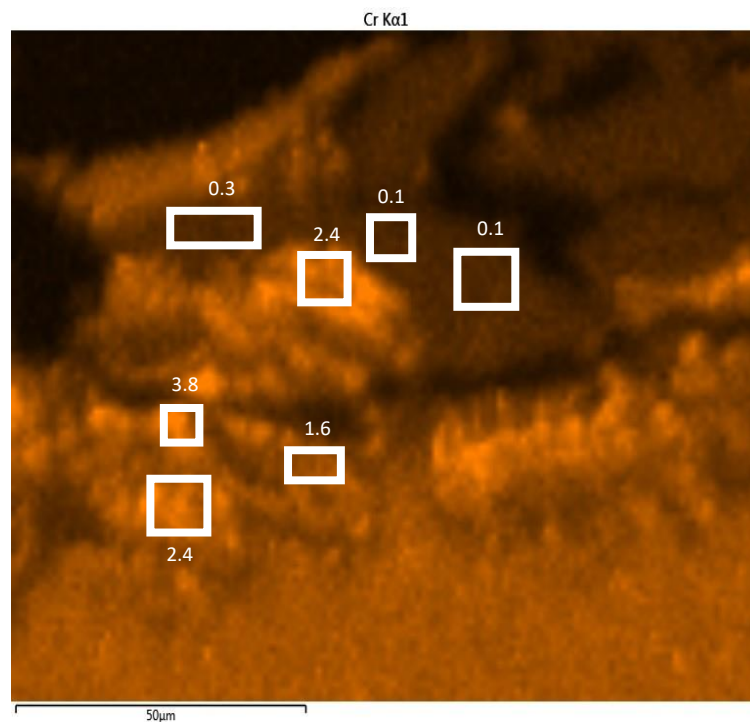


Figura 89. Imagen de contraste de color por EDS de la concentración de Cr en la sección transversal de la pátina de  $H_2O_2$  tras 12 meses de exposición atmosférica, localización y cuantificación de la concentración de Cr en % en masa

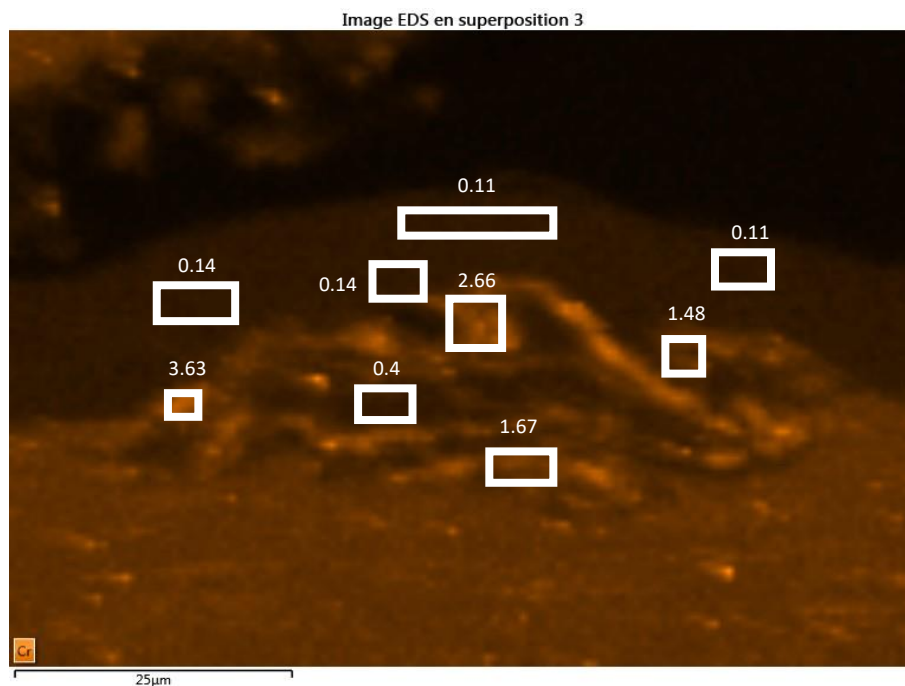


Figura 90. Imagen de contraste de color por EDS de la concentración de Cr en la sección transversal de la pátina de  $\text{NaHSO}_3$  tras 12 meses de exposición atmosférica, localización y cuantificación de la concentración de Cr en % en masa

En la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 88) se observa de forma muy nítida cómo el Cr presenta mayor concentración en la zona interna de la herrumbre y en un pequeño agregado en la parte central, ambas zonas separadas entre sí. Además, las pátinas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NaHSO}_3$  (Figura 89 y Figura 90 respectivamente) presentan herrumbres donde la mayor concentración de Cr en la zona interna y central de las herrumbres forma un único dominio.

Se ha unificado la información proporcionada por los dos programas de análisis de espectroscopía Raman y la información obtenida por el análisis por EDS para construir una imagen de la sección transversal. En esta imagen se indica la distribución de fases en las pátinas y las zonas con una concentración de Cr mayor o igual al metal base. El resultado final de las fases en la sección transversal se indica en la Figura 91, mientras que en la Figura 92 se muestran los espectros de los dominios asignados a las distintas fases.



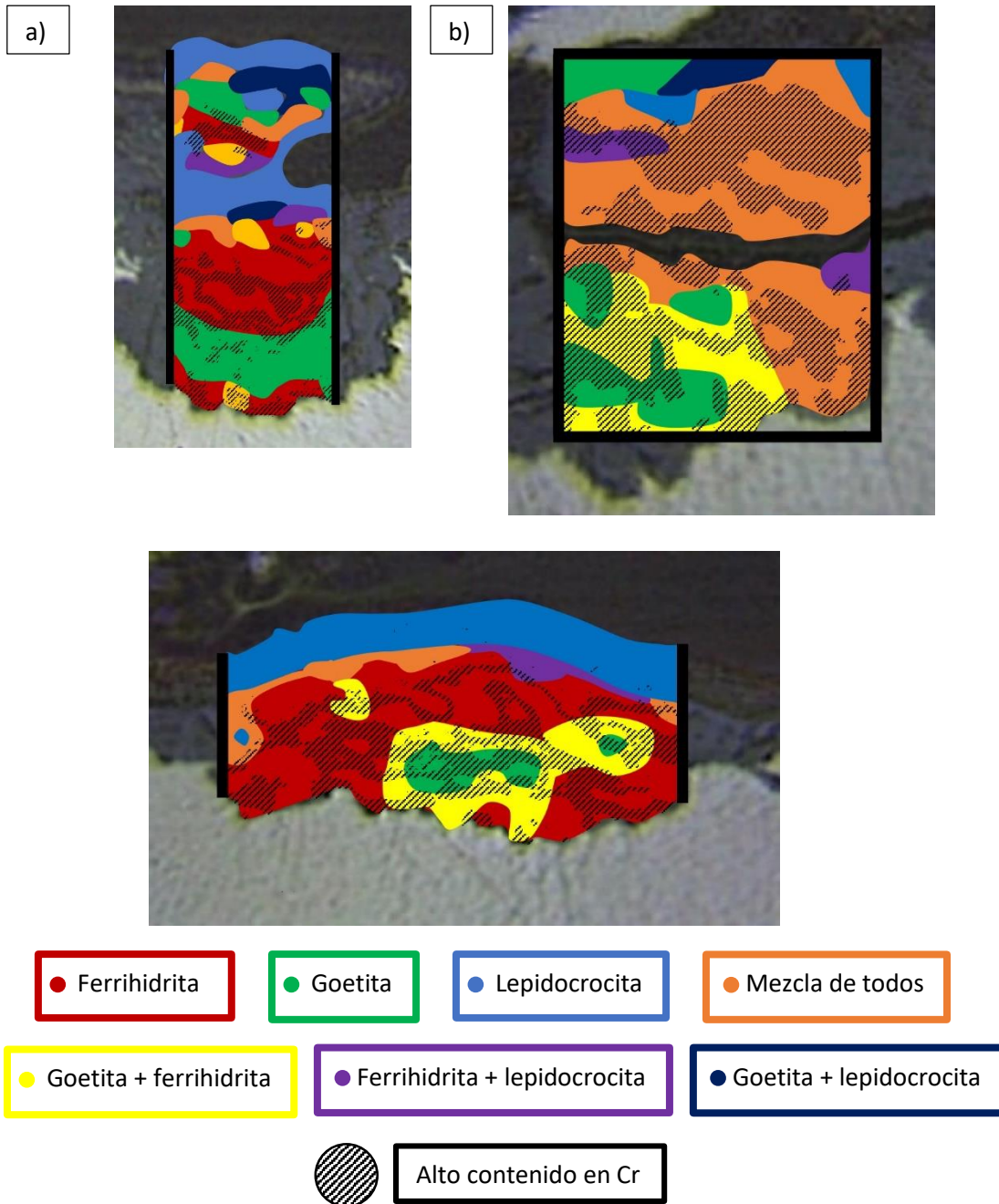


Figura 91. Construcción de la imagen de la sección transversal de las pátinas expuestas durante 12 meses a la atmósfera con la distribución de los dominios de las distintas fases asignadas y la localización de las zonas con concentración de Cr igual o mayor al metal base a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , b)  $\text{H}_2\text{O}_2$  y c)  $\text{NaHSO}_3$

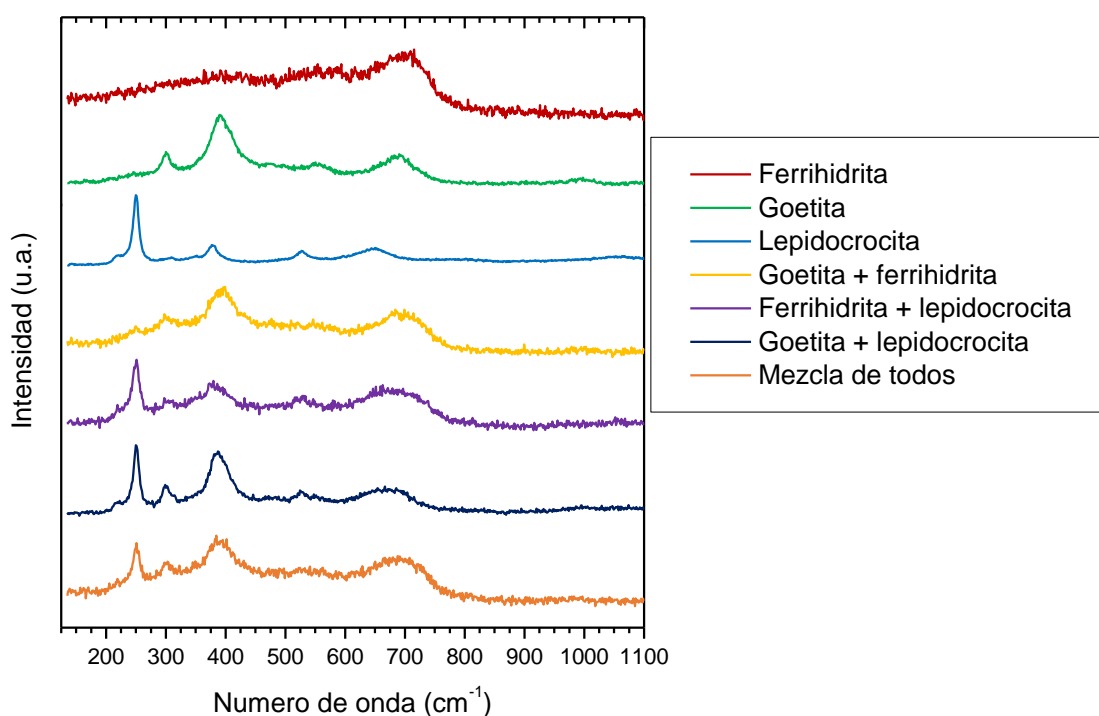


Figura 92. Espectros de los distintos dominios asignados en la imagen construida de la sección transversal para las pátinas aceleradas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NaHSO}_3$  después de 12 meses de exposición atmosférica

De nuevo se observa una fuerte asociación entre las zonas con alta concentración de Cr y la fase ferrihidrita. Esa asociación es muy visible en la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 91 a), ya que hay dos zonas separadas de fase ferrihidrita y en ambas se aprecia claramente concentraciones de Cr superiores al de las demás fases. En las tres pátinas la fase lepidocrocita se localiza principalmente en la parte externa de la herrumbre, a pesar de que en la de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se ha identificado gran mezcla de fases. Sin embargo, la fase goetita, localizada en los tres casos en el interior de la herrumbre, en las pátinas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  parece estar localizada en la parte más interna de la sección transversal y más cercana al metal base.

### 6.3.3. Herrumbre natural y pátina de $\text{CH}_3\text{COOH}$

En la herrumbre natural y en la pátina acelerada de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se ha realizado mapeo por espectroscopía Raman en varias zonas de la sección transversal. Como se comentará más adelante, al realizar el ACP con el programa Multicorr el espectro suma muestra en ambos casos señales intensas para las fases goetita y ferrihidrita, por este motivo se han agrupado. La Figura 93 muestra las zonas de mapeo analizadas, con las zonas de estudio remarcadas en rojo, mientras que la Tabla 45 indica las condiciones de medida de dichas zonas.



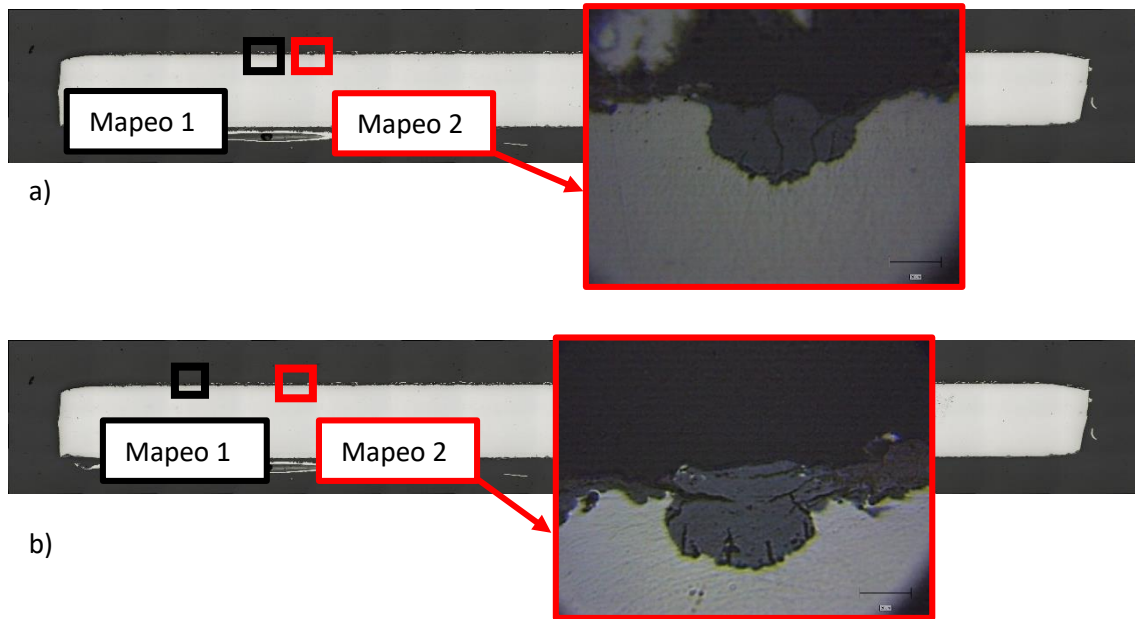


Figura 93. Mosaico de la sección transversal de las herrumbres tras 12 meses de exposición atmosférica, y localización de las zonas de mapeo por espectroscopía Raman de a) herrumbre natural y b)  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Tabla 45. Condiciones de medida por espectroscopía Raman de las dos zonas de mapeo presentadas en los resultados de la herrumbre natural y de la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  después de 12 meses de exposición atmosférica

Condiciones de mapeo	Natural	$\text{CH}_3\text{COOH}$
Nº acumulaciones	1	2
Tiempo de acumulación	20 s	10 s
Potencia láser	80 $\mu\text{W}$	80 $\mu\text{W}$
Objetivo	50x	50x
Espaciado de espectros	1 x 1 $\mu\text{m}$	1.1 x 1.1 $\mu\text{m}$
Nº espectros totales	2720	702

En un primer análisis realizado con el programa Wire 3.4 se han analizado los rangos de números de onda para las señales más intensas de las fases identificadas previamente por espectroscopía Raman: lepidocrocita, goetita y ferrihidrita (ver Tabla 40). Las imágenes de contraste de color generadas por el programa se muestran en la Figura 94 y en la Figura 95.

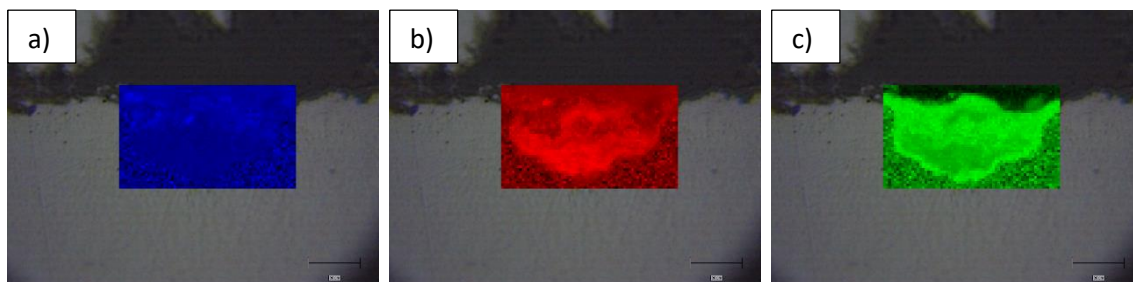


Figura 94. Imágenes a color de la zona de mapeo de la herrumbre natural con espectros más intensos para los rangos de a) lepidocrocita  $215\text{-}277\text{ cm}^{-1}$ , b) goetita  $352\text{-}448\text{ cm}^{-1}$  y c) ferrihidrita  $640\text{-}777\text{ cm}^{-1}$

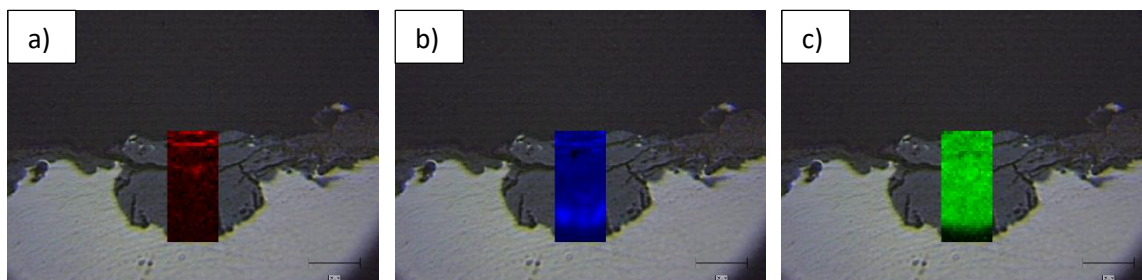


Figura 95. Imagen de la zona de mapeo de la sección transversal de la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tras 12 meses de exposición atmosférica de a) lepidocrocita ( $221\text{-}277\text{ cm}^{-1}$ ), b) goetita ( $361\text{-}456\text{ cm}^{-1}$ ) y c) ferrihidrita ( $603\text{-}779\text{ cm}^{-1}$ )

En las dos zonas de estudio se observa que la lepidocrocita, en pequeña cantidad, se localiza en la parte externa de la herrumbre. Por otro lado, mientras que en la herrumbre natural la goetita parece localizarse en gran abundancia en la parte interna, en la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se observa menor cantidad de esta fase y parece concentrarse en contacto con el metal base. En el caso de la fase ferrihidrita, en la herrumbre natural hay gran contraste en toda la sección transversal, a diferencia de la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en la que no se observa contraste en contacto con el metal base.

Se ha realizado un segundo análisis más completo con el programa Multicorr. Con este programa se ha procedido con el ACP; el espectro suma generado para cada herrumbre se muestra en la Figura 96. Los espectros de cada CP, siete en el caso de la herrumbre natural y cinco en el de la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , se muestran en la Figura 97, mientras que la covarianza de cada CP y las señales más intensas de sus espectros se indican en la Tabla 46.

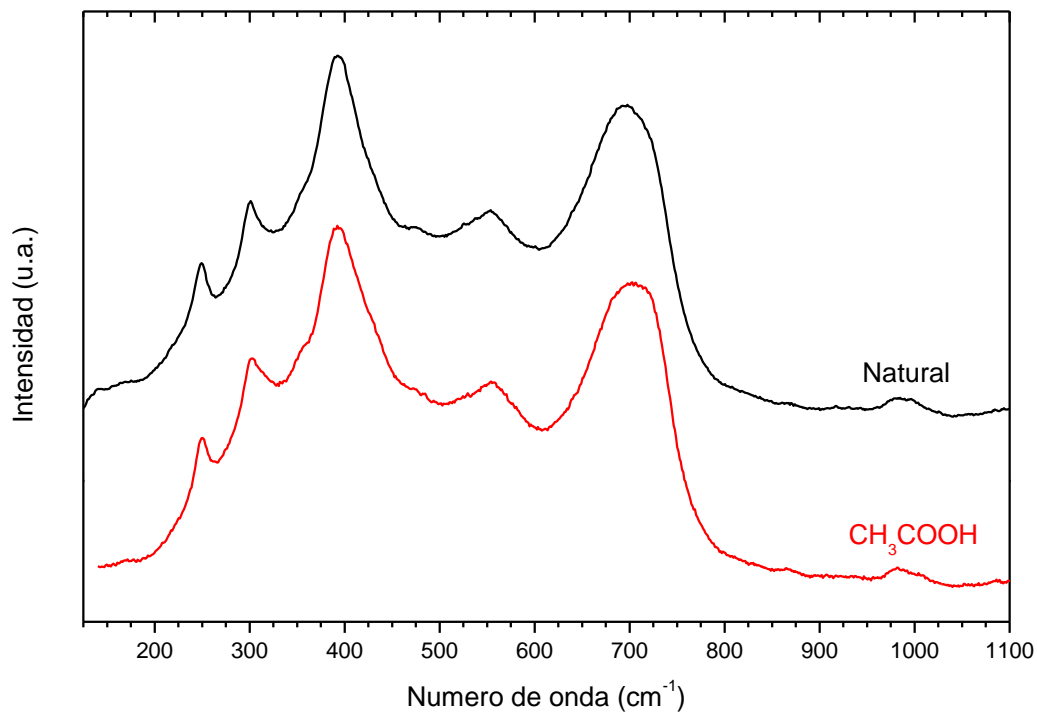


Figura 96. Espectro suma generado en el ACP de la herrumbre natural (negro) y de la pátina acelerada de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (rojo)

En los espectros suma del ACP no hay diferencias entre la herrumbre natural y la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . En ambos casos se observa una pequeña señal a  $250\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la fase lepidocrocita, así como una señal intensa en  $390\text{ cm}^{-1}$  asociada a la goetita y otra en torno a  $700\text{ cm}^{-1}$  asociada a la ferrihidrita.

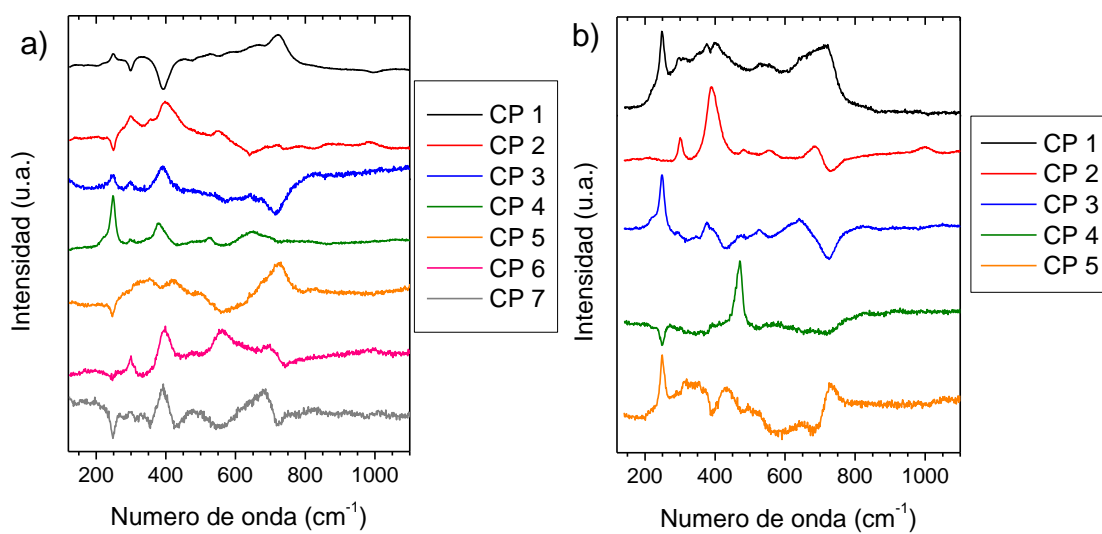


Figura 97. Espectros de los componentes principales generados en el análisis de las pátinas después de 12 meses de exposición atmosférica de a) siete CP en la herrumbre natural y b) cinco CP en  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Tabla 46. Covarianza y señales de los espectros generados en el ACP de cada componente principal en el análisis de la sección transversal de la herrumbre natural y de la pátina acelerada de CH<sub>3</sub>COOH tras 12 meses de exposición atmosférica

Componente principal	Natural		CH <sub>3</sub> COOH	
	Covarianza	Señales (cm <sup>-1</sup> )	Covarianza	Señales (cm <sup>-1</sup> )
CP1	67.29	249, 723	85.95	249, 310, 376, 402, 528, 716
CP2	8.79	300, 399, 551	6.20	302, 390, 480, 555, 683
CP3	3.06	246, 389	1.71	251, 378, 524, 641
CP4	2.00	248, 378, 525, 650	0.72	470
CP5	1.14	725	0.40	249, 432, 730
CP6	1.04	300, 396, 559, 699		
CP7	0.30	390, 678		

Los espectros de los CP indican gran presencia de las fases goetita y ferrihidrita. En la herrumbre natural se observa que la señal a 390 cm<sup>-1</sup> de la fase goetita presenta distintos perfiles y números de onda, quizás debido a que esta fase se encuentra en la muestra con distintos grados de cristalinidad. Es destacable el CP4 de la pátina de CH<sub>3</sub>COOH ya que el perfil estrecho de una única señal a 470 cm<sup>-1</sup> puede indicar presencia de algún agregado de corindón, presente en la muestra debido a la limpieza inicial por métodos abrasivos de la capa de calamina.

## EDS

En los análisis por EDS de seguimiento del Cr de la herrumbre natural (Figura 98) la mayor concentración de este elemento se encuentra en la parte central y externa de la sección transversal, llegando a concentraciones de más del 5% en masa. El Cr parece concentrarse preferentemente en capas perpendiculares a la superficie del metal; esto se observa de manera más nítida en la pátina de CH<sub>3</sub>COOH (Figura 99), la imagen de contraste de color muestra claramente estas capas, además, se observa que la concentración en % en masa del Cr entre dichas capas es inferior a la del metal base.

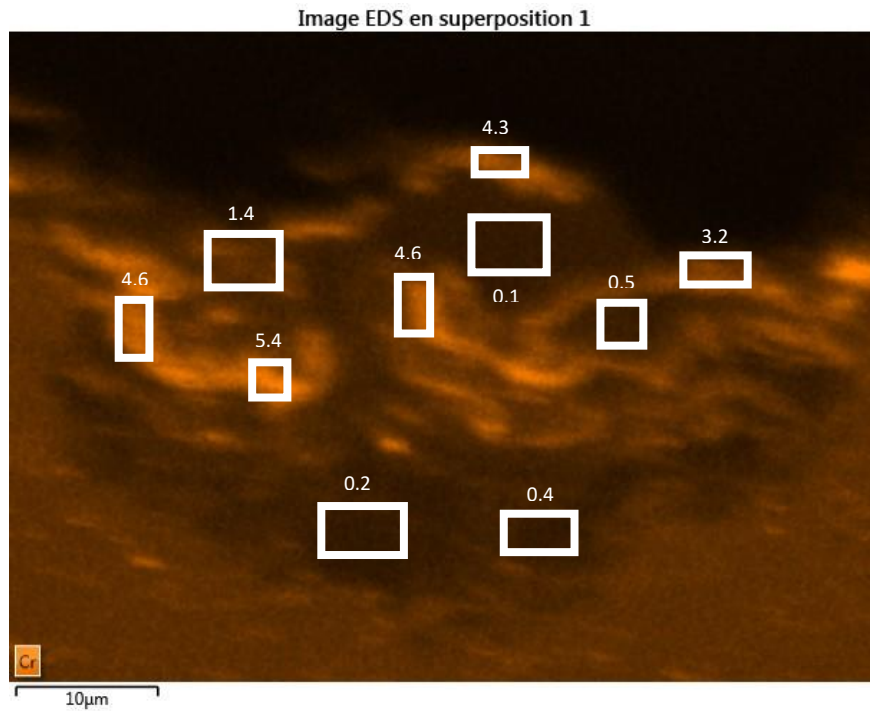


Figura 98. Imagen de contraste de color por EDS de la concentración de Cr en la sección transversal de la herrumbre natural tras 12 meses de exposición atmosférica, localización y cuantificación de la concentración de Cr en % en masa

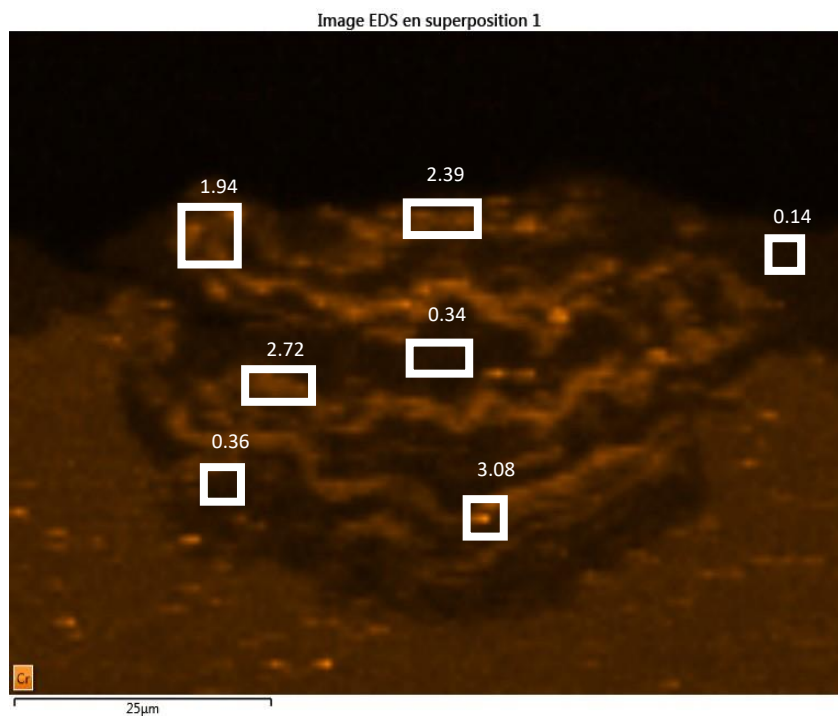


Figura 99. Imagen de contraste de color por EDS de la concentración de Cr en la sección transversal de la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tras 12 meses de exposición atmosférica, localización y cuantificación de la concentración de Cr en % en masa

Unificando la información obtenida por las dos técnicas de análisis utilizadas en la sección transversal y gracias al uso de programas de tratamiento de imagen, se han construido las figuras de la sección transversal de cada herrumbre indicando la distribución de las fases identificadas y las zonas de alta concentración de Cr (Figura 100 y Figura 101).

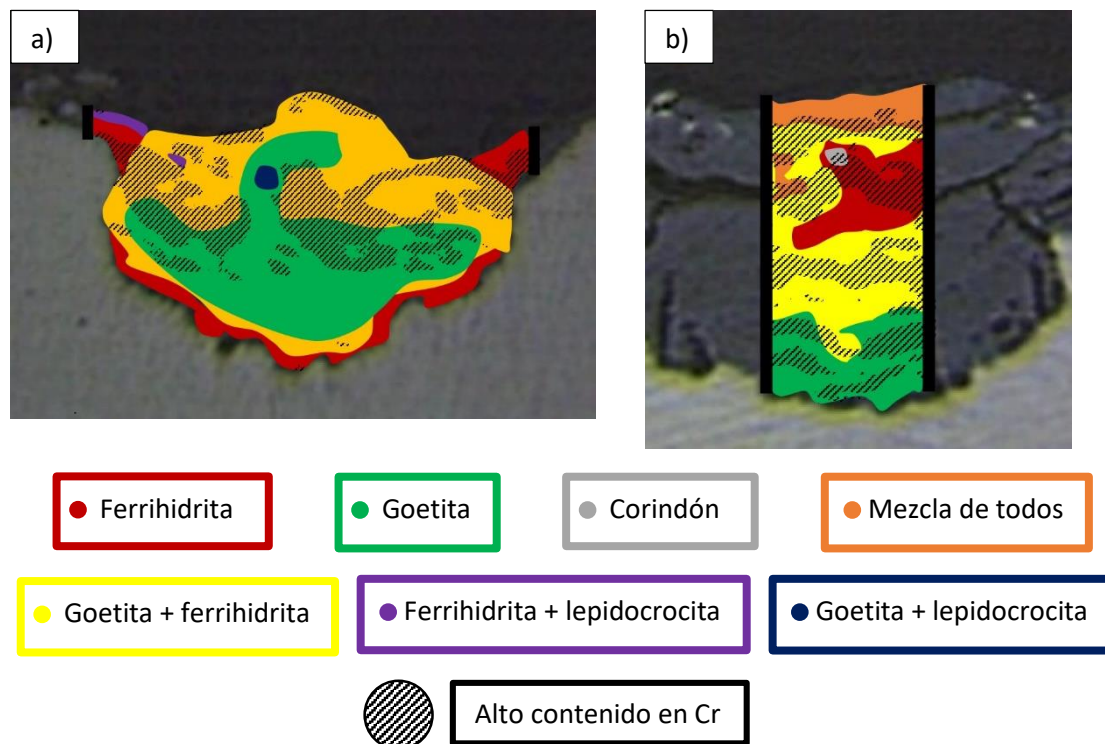


Figura 100. Construcción de la imagen de la sección transversal de las pátinas expuestas durante 12 meses a la atmósfera con la distribución de los dominios de las distintas fases asignadas y la localización de las zonas con concentración de Cr igual o mayor al metal base a) herrumbre natural y b)  $\text{CH}_3\text{COOH}$

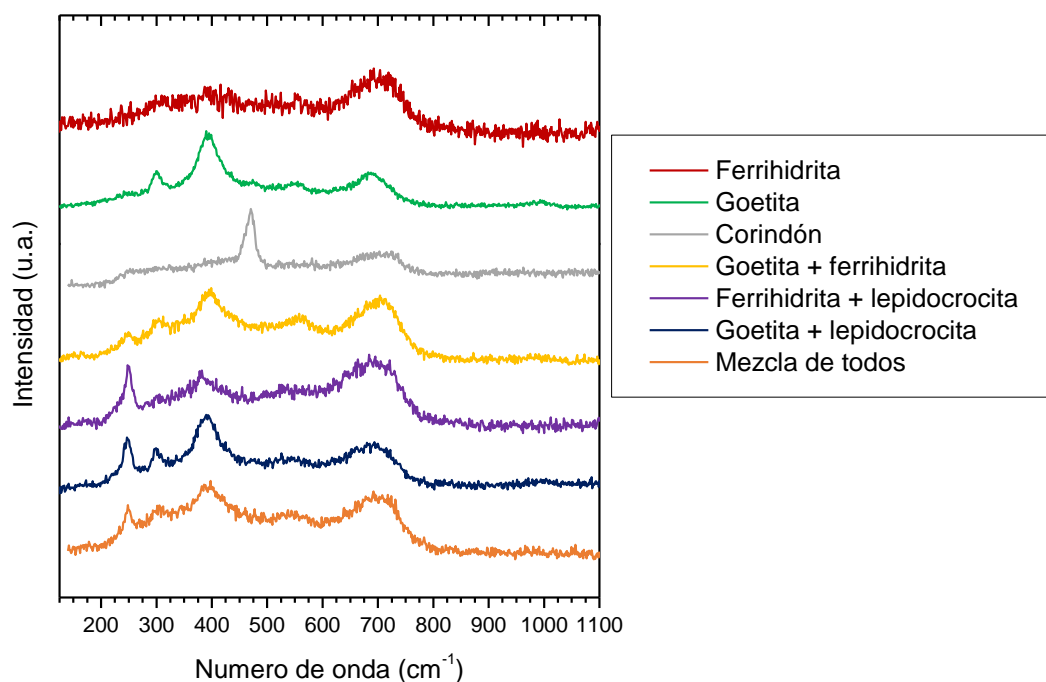


Figura 101. Espectros de los distintos dominios asignados en la imagen construida de la sección transversal para la herrumbre natural y para la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  después de 12 meses de exposición atmosférica

Tanto la herrumbre natural como la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  presentan gran cantidad de mezcla de fases ferrihidrita y goetita, además, es en estos dominios donde se encuentra la mayor concentración de Cr en masa. Sin embargo, existen ciertas diferencias entre las dos herrumbres. En la herrumbre natural es la ferrihidrita la que está en contacto con el metal base, a diferencia de la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  donde es la fase goetita la que se localiza en la parte más interna de la herrumbre. Por otro lado, la fase goetita que identificada en la parte central de la herrumbre natural es muy cristalina, este hecho, unido a la ausencia de Cr en este dominio, hace pensar que se haya formado debido a la presencia de grietas y poros; el caso contrario se da en la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , donde la goetita presenta menor cristalinidad que en el caso anterior y está asociada a zonas de alta concentración de Cr.

Es llamativa la ausencia de la fase lepidocrocita en la sección transversal de las dos herrumbres estudiadas, lo cual no concuerda con las fases identificadas previamente por espectroscopía Raman en superficie (ver Tabla 36), ni con la cuantificación de fases identificadas por DRX (ver Tabla 37) ni tampoco con las fases identificadas por espectroscopía Raman en la sección transversal (ver Tabla 40). Sin embargo, en la segunda zona de mapeo sí se observa lepidocrocita en la zona externa de la herrumbre (Figura 102). Este hecho pone de manifiesto la importancia

de analizar varias zonas por mapeo con el fin de obtener resultados representativos, así como relacionarlos con otras técnicas de análisis.

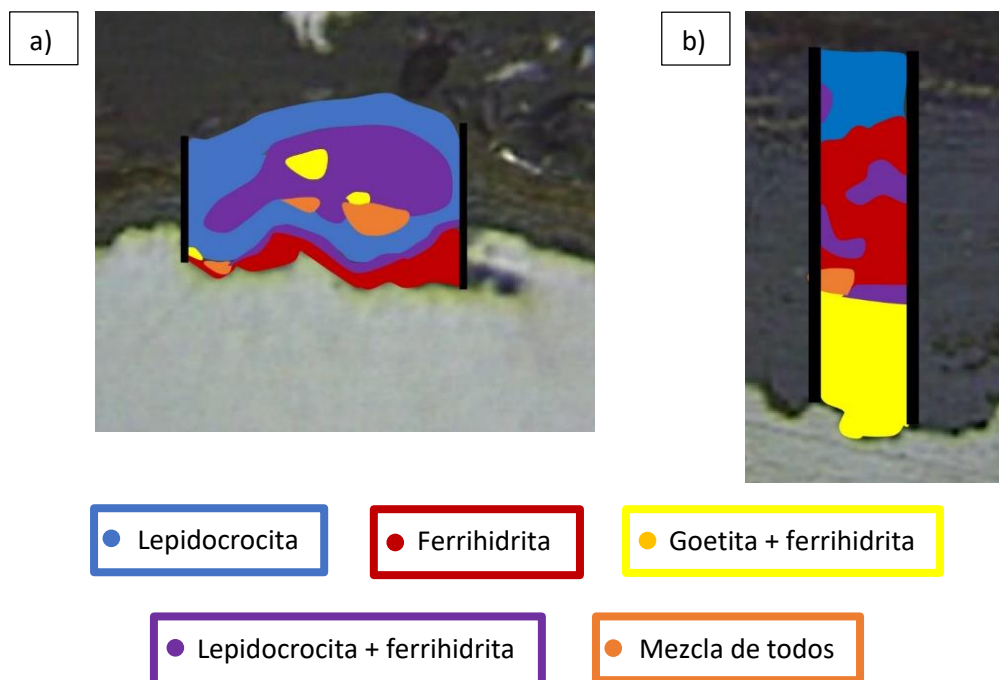


Figura 102. Construcción de la imagen de la sección transversal de las zonas analizadas con abundante lepidocrocita localizada en la parte externa de a) herrumbre natural y b) pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$

#### 6.3.4. Pátinas aceleradas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{HNO}_3$

En las pátinas generadas inicialmente por los tratamientos con iones nitrato ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$ ), se han analizado, al igual que en los casos anteriores, dos zonas de mapeo. La localización de dichas zonas en la sección transversal de las herrumbres se muestran en la Figura 103. Los resultados detallados a continuación están referidos a las zonas remarcadas en color rojo en la figura. Además, la Tabla 47 indica las condiciones de análisis del mapeo por espectroscopía Raman en estas zonas.



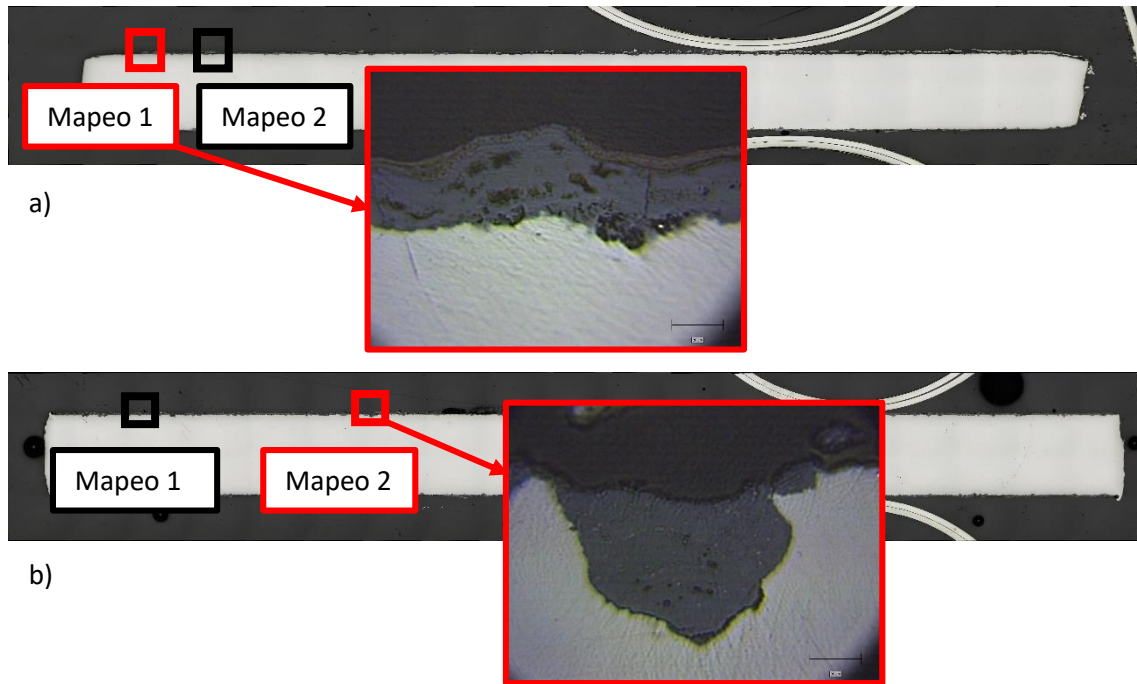


Figura 103. Mosaico de la sección transversal de las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica, y localización de las zonas de mapeo por espectroscopía Raman de a)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y b)  $\text{HNO}_3$

Tabla 47. Condiciones de medida por espectroscopía Raman de las dos zonas de mapeo presentadas en los resultados de las pátinas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$  después de 12 meses de exposición atmosférica

Condiciones de mapeo	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{HNO}_3$
Nº acumulaciones	1	2
Tiempo de acumulación	20 s	10 s
Potencia láser	80 $\mu\text{W}$	80 $\mu\text{W}$
Objetivo	50x	50x
Espaciado de espectros	1 x 1 $\mu\text{m}$	1.3 x 1.3 $\mu\text{m}$
Nº espectros totales	2668	2700

El primer análisis realizado con el programa Wire 3.4 revela las zonas de la sección transversal cuyos espectros tienen mayor intensidad en los rangos de número de onda de las señales características de lepidocrocita, ferrihidrita y goetita (Figura 104 y Figura 105); estas fases fueron previamente identificadas en un análisis por espectroscopía Raman en la sección transversal.

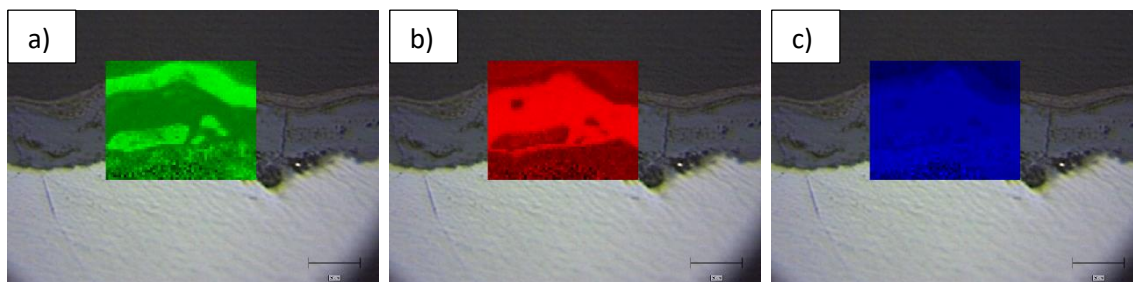


Figura 104. Imágenes a color de la zona de mapeo de la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  con espectros más intensos para los rangos de a) lepidocrocita  $228\text{-}268\text{ cm}^{-1}$ , b) goetita  $368\text{-}422\text{ cm}^{-1}$  y c) ferrihidrita  $665\text{-}734\text{ cm}^{-1}$

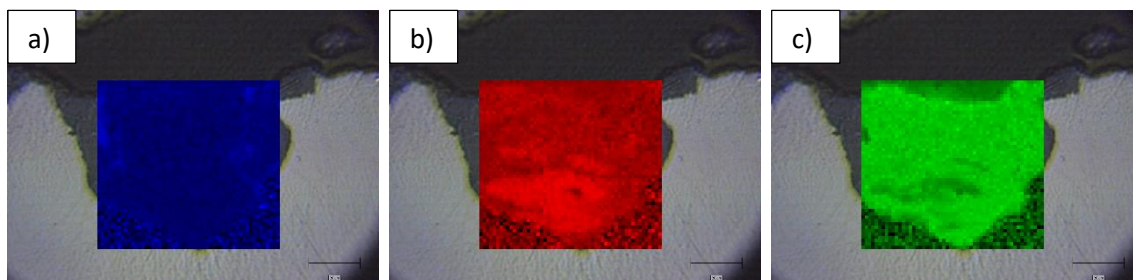


Figura 105. Imágenes a color de la zona de mapeo de la pátina de  $\text{HNO}_3$  con espectros más intensos para los rangos de a) lepidocrocita ( $232\text{-}285\text{ cm}^{-1}$ ), b) goetita ( $352\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ ) y c) ferrihidrita ( $624\text{-}775\text{ cm}^{-1}$ )

En la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  se observa lepidocrocita en abundancia en la zona externa de la herrumbre, así como otras zonas en la parte interna. En el caso de la pátina de  $\text{HNO}_3$  apenas parece haber lepidocrocita más que en pequeños dominios en el lateral de la zona analizada. Por otro lado, en ambas pátinas parece identificarse goetita en la parte más interna de la sección transversal, mientras que la fase ferrihidrita presenta gran contraste en toda la imagen.

Se ha realizado un segundo estudio de la sección transversal con el programa Multicorr para llevar a cabo un ACP. La Figura 106 muestra los espectros suma generados por el ACP; estos espectros proporcionan información de todas las fases presentes en la muestra y la intensidad relativa de las señales indica si estas fases son abundantes.

En un estudio más exhaustivo del ACP se han analizado los espectros generados por el programa para cada CP, siete para la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y seis para la de  $\text{HNO}_3$ . El perfil de dichos espectros se muestra en la Figura 107, mientras que sus señales más intensas la covarianza de cada CP y se indican en la Tabla 48.

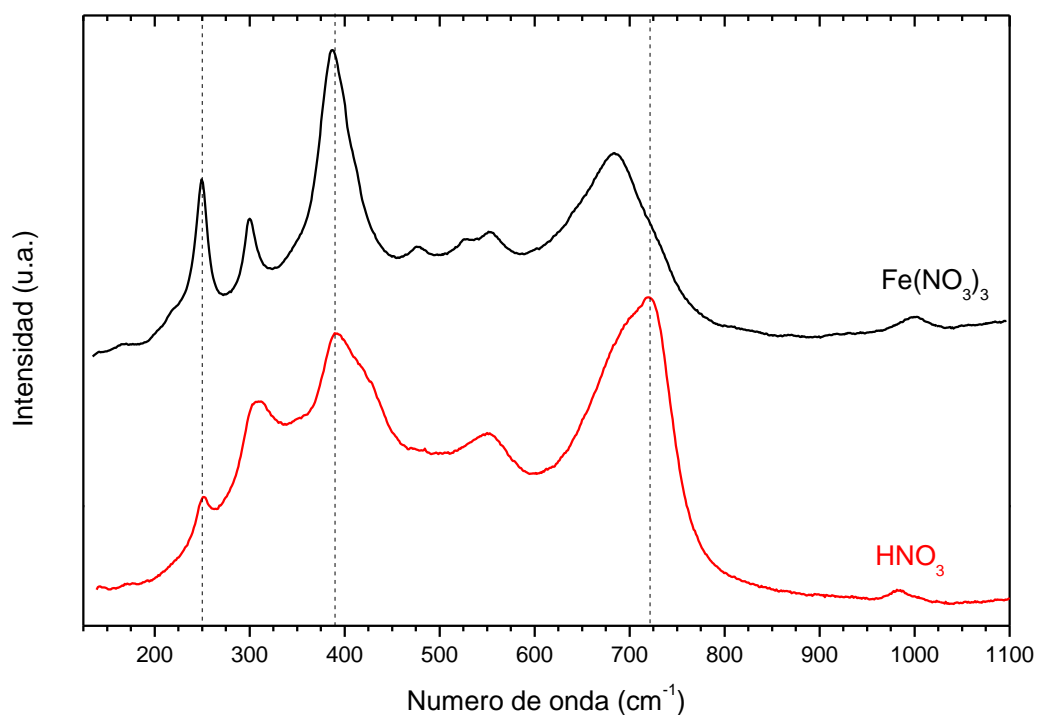


Figura 106. Espectro suma generado en el ACP de las pátinas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (negro) y  $\text{HNO}_3$  (rojo) después de 12 meses de exposición atmosférica, con líneas de puntos a 250, 390 y 720  $\text{cm}^{-1}$

En este caso el espectro suma del ACP presenta numerosas diferencias entre las pátinas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$ . En primer lugar, la señal a 250  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la lepidocrocita presenta mayor intensidad en la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , indicando mayor abundancia de esta fase. Además, la señal a 390  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de la pátina de  $\text{HNO}_3$  es más ancha que la de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , pudiendo indicar que la fase goetita es menos cristalina. Por último, la señal a 720  $\text{cm}^{-1}$  del espectro de  $\text{HNO}_3$  es más intensa, con lo que previsiblemente haya mayor concentración de ferrihidrita en esta herrumbre.

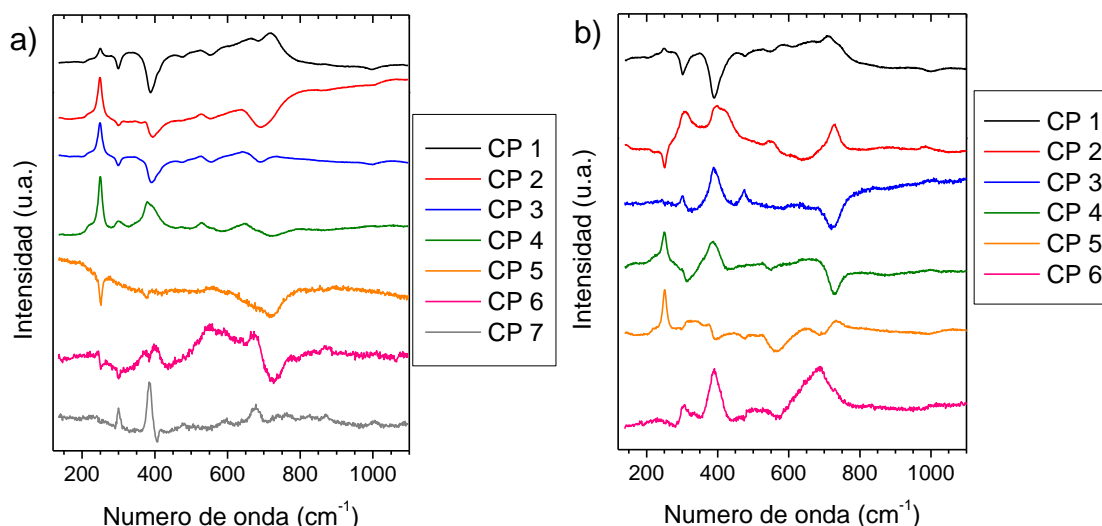


Figura 107. Espectros de los componentes principales generados en el análisis de las pátinas después de 12 meses de exposición atmosférica de a) siete CP en  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y b) seis CP en  $\text{HNO}_3$

Tabla 48. Covarianza y señales de los espectros generados en el ACP de cada componente principal en el análisis de la sección transversal de las pátinas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$  tras 12 meses de exposición atmosférica

Componente principal	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$		$\text{HNO}_3$	
	Covarianza	Señales ( $\text{cm}^{-1}$ )	Covarianza	Señales ( $\text{cm}^{-1}$ )
CP1	67.54	250, 523, 665, 715	40.86	249, 710
CP2	18.45	250	12.12	307, 399, 545, 728
CP3	6.87	250	5.15	301, 388, 476
CP4	2.37	250, 300, 380, 528, 646	4.01	250, 385
CP5	0.46	-	2.74	251, 655, 737
CP6	0.17	-	1.95	303, 391, 684
CP7	0.08	300, 386, 676		

En las dos pátinas estudiadas el CP1 muestra un perfil con señales anchas de baja intensidad, lo cual puede suponer que los espectros de las zonas de mapeo tengan baja calidad señal/ruido. Además, se observa gran influencia de la fase lepidocrocita en la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  con múltiples señales a  $250 \text{ cm}^{-1}$ , y gran influencia de la fase goetita en la pátina de  $\text{HNO}_3$ , con señales a  $390 \text{ cm}^{-1}$ .

## EDS

Se ha realizado el seguimiento del Cr en la sección transversal de la pátina realizando análisis por EDS para conocer su concentración (Figura 108 y Figura 109).

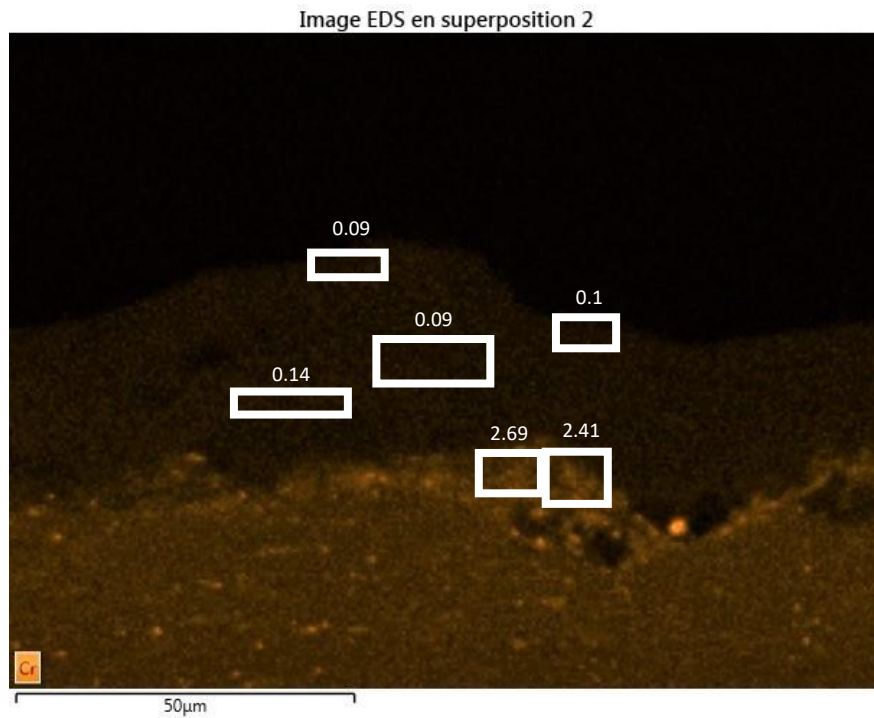


Figura 108. Imagen de contraste de color por EDS de la concentración de Cr en la sección transversal de la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  tras 12 meses de exposición atmosférica, localización y cuantificación de la concentración de Cr en % en masa

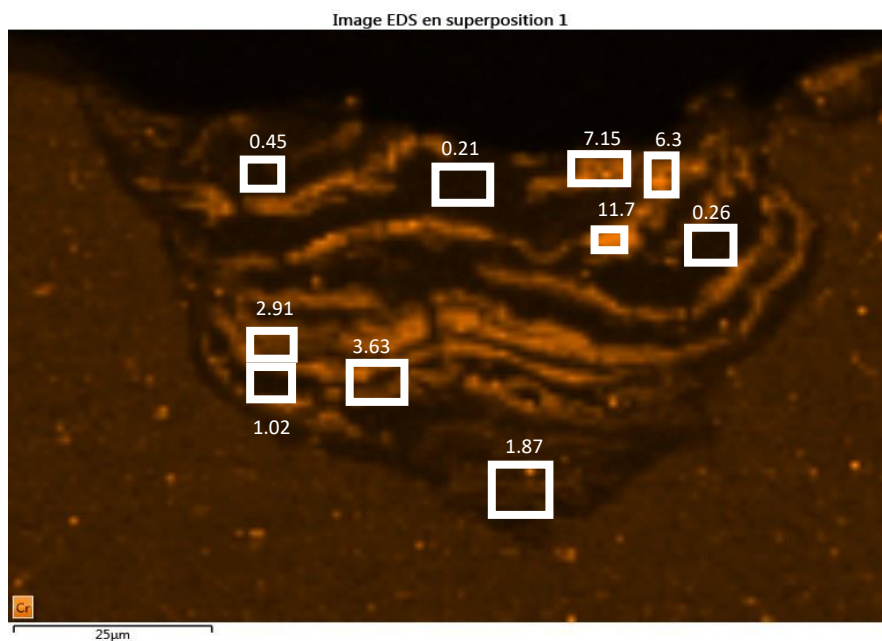


Figura 109. Imagen de contraste de color por EDS de la concentración de Cr en la sección transversal de la pátina de  $\text{HNO}_3$  tras 12 meses de exposición atmosférica, localización y cuantificación de la concentración de Cr en % en masa

En la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (Figura 108) la concentración de Cr en la sección transversal está muy diferenciada, mientras que en la parte externa de la herrumbre apenas se detecta Cr, en la parte interna y en contacto con el metal base es donde se localiza la mayor concentración de este elemento. En cambio en la pátina de  $\text{HNO}_3$  (Figura 109) la distribución del Cr en la sección transversal es más compleja, como ocurría en casos anteriores (Figura 98 y Figura 99) el Cr se concentra en capas paralelas a la superficie del metal; la concentración en las capas llega a alcanzar el 7 % en masa, mientras que entre ellas la concentración de Cr es muy inferior.

Unificando la información proporcionada por el mapeo de espectroscopía Raman y los análisis de EDS se han construido imágenes de la sección transversal de las pátinas en las que se muestra la distribución de fases y la localización de las zonas con alto contenido en Cr (Figura 110), adicionalmente se han incluido los espectros de cada uno de los dominios asignados (Figura 111).

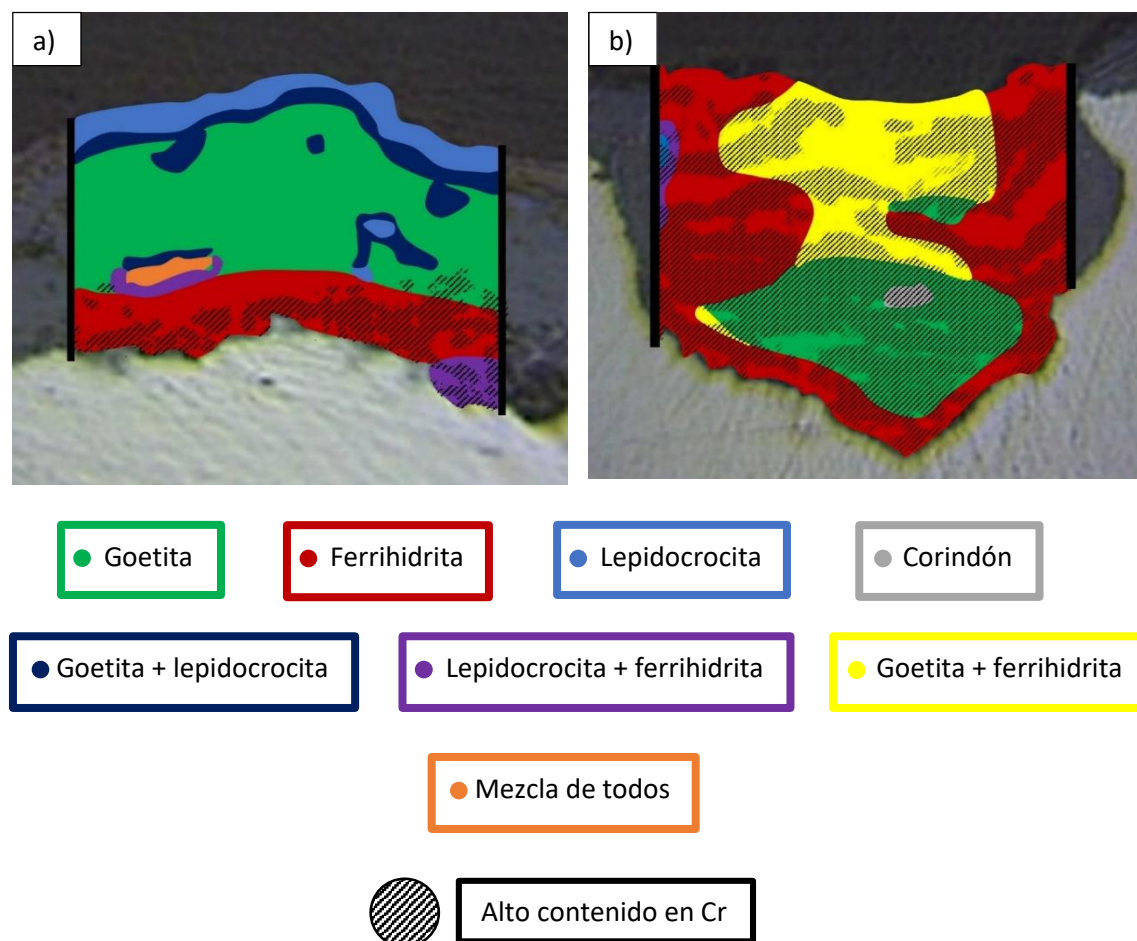


Figura 110. Construcción de la imagen de la sección transversal de las pátinas expuestas durante 12 meses a la atmósfera con la distribución de los dominios de las distintas fases asignadas y la localización de las zonas con concentración de Cr igual o mayor al metal base a)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y b)  $\text{HNO}_3$

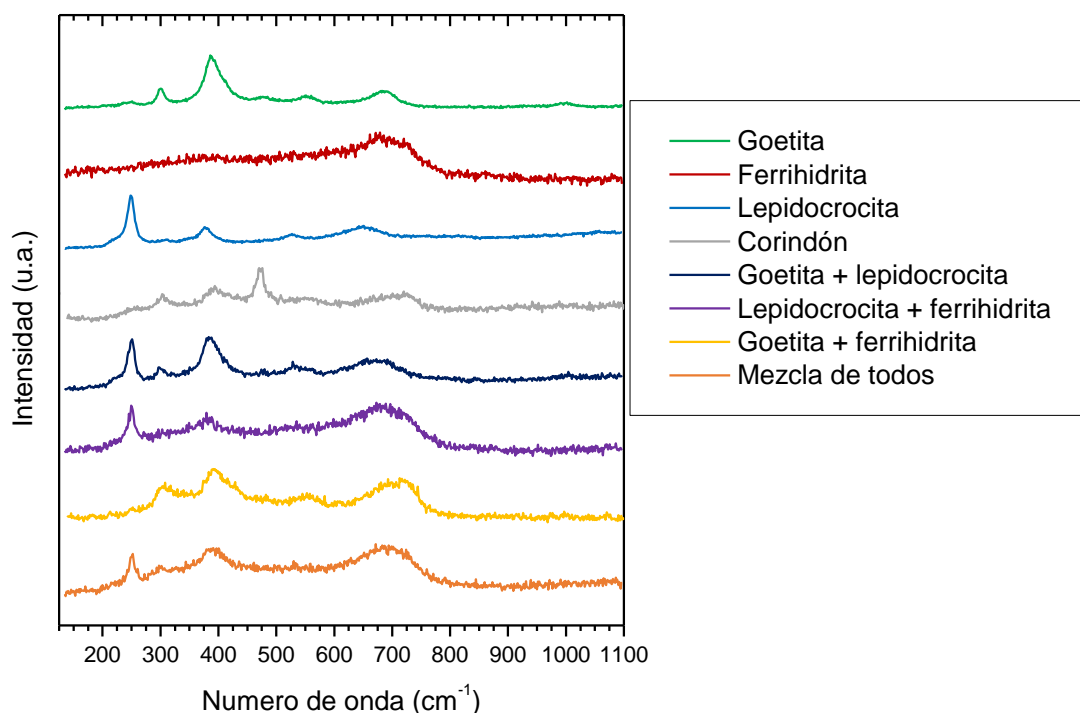


Figura 111. Espectros de los distintos dominios asignados en la imagen construida de la sección transversal para las pátinas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$  después de 12 meses de exposición atmosférica

La pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  se compone de una capa de ferrihidrita en contacto con el metal base sobre la que se ha identificado una capa gruesa de goetita en la parte central y una capa de lepidocrocita en la parte externa de la herrumbre, adicionalmente se han identificado pequeños dominios de lepidocrocita en la parte interna de la pátina, asociados a la presencia de poros y grietas.

Por otro lado, la pátina de  $\text{HNO}_3$  se compone de una matriz de ferrihidrita, en la parte central de la herrumbre se ha identificado un gran dominio de goetita, tanto pura como mezclada con otras fases. La fase lepidocrocita apenas está presente en la herrumbre, no se ha identificado más que en un pequeño dominio en el lateral. Como se comentaba anteriormente en la sección transversal después de 12 meses de exposición de la herrumbre natural y en la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ver pág. 175), los resultados observados en la identificación de fases del mapeo no concuerdan con los resultados previamente analizados en espectroscopía Raman y en DRX. La respuesta la encontramos en la segunda zona de mapeo (Figura 112); esta zona de mapeo es de menor tamaño y corresponde a una sección de la herrumbre de menor espesor, en el área de mapeo se ha identificado lepidocrocita en gran abundancia, localizada especialmente en la parte externa de la herrumbre, por lo que en la zona anteriormente analizada (Figura 110 b) es posible



que haya habido desprendimiento de la parte exterior de lepidocrocita debido a la preparación de la muestra.



Figura 112. Construcción de la imagen de la sección transversal de las zonas analizadas con abundante lepidocrocita localizada en la parte externa de la pátina de  $\text{HNO}_3$  tras 12 meses de exposición atmosférica

## 7. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Se han realizado ajustes de manera sistemática, utilizando los mismos circuitos equivalentes propuestos anteriormente para el análisis de las pátinas tiempo 0 de exposición (Figura 59). Se han seguido también los mismos criterios de evaluación para la elección del circuito más apropiado para el análisis de las pátinas formadas después de 12 meses de exposición atmosférica (Tabla 49 y Tabla 31). En este caso, el circuito equivalente que mejores resultados ha proporcionado es el mostrado en la Figura 113, con dos pares R/CPE y una difusión de Warburg con límite de transmisión total.

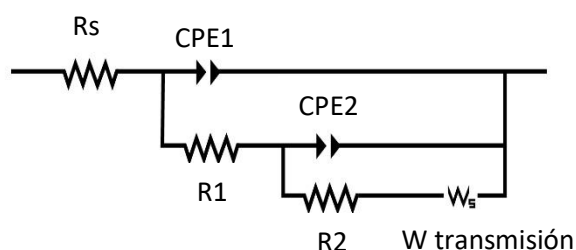


Figura 113. Circuito equivalente utilizado para el análisis de las herrumbres tras 12 meses de exposición atmosférica.  $R_s$  resistencia no compensada, par CPE1/ $R_1$ , par CPE2/ $R_2$  y difusión de Warburg para límite de transmisión total



Tabla 49. Evaluación de criterios del circuito escogido para la unificación de resultados. Criterio 1)  $\chi^2 \leq 10^{-3}$ . Criterio 2) buen ajuste de los diagramas. Criterio 3) errores inferiores al 50%. Criterio 4) sentido físico de los elementos

Tratamiento	Medida 1		Medida 2		Medida 3		Medida 4	
Natural	1 3	2 4	1 3	2 4	1 3	2 4	1 3	2 4
FeCl <sub>3</sub>	1 3	2 4	1 3	2 4	1 3	2 4		
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1 3	2 4	1 3	2 4	1 3	2 4		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 3	2 4	1 3	2 4	1 3	2 4	1 3	2 4
HCl	1 3	2 4	1 3	2 4	1 3	2 4		
HNO <sub>3</sub>	1 3	2 4	1 3	2 4	1 3	2 4		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 3	2 4	1 3	2 4	1 3	2 4		
CH <sub>3</sub> COOH	1 3	2 4	1 3	2 4	1 3	2 4		
NaHSO <sub>3</sub>	1 3	2 4	1 3	2 4	1 3	2 4		

Los espectros presentan una forma complicada para su ajuste (Figura 114), el diagrama de Nyquist tiene un pequeño semicírculo incompleto a altas frecuencias y una larga cola de difusión a bajas frecuencias, la cual parece estar solapada con un semicírculo de mayor diámetro que el inicial. Los ajustes a bajas frecuencias han sido complicados, produciéndose en algunos casos errores altos en los parámetros de ajuste. Los valores medios de los parámetros de ajuste obtenidos se incluyen en la Tabla 50.

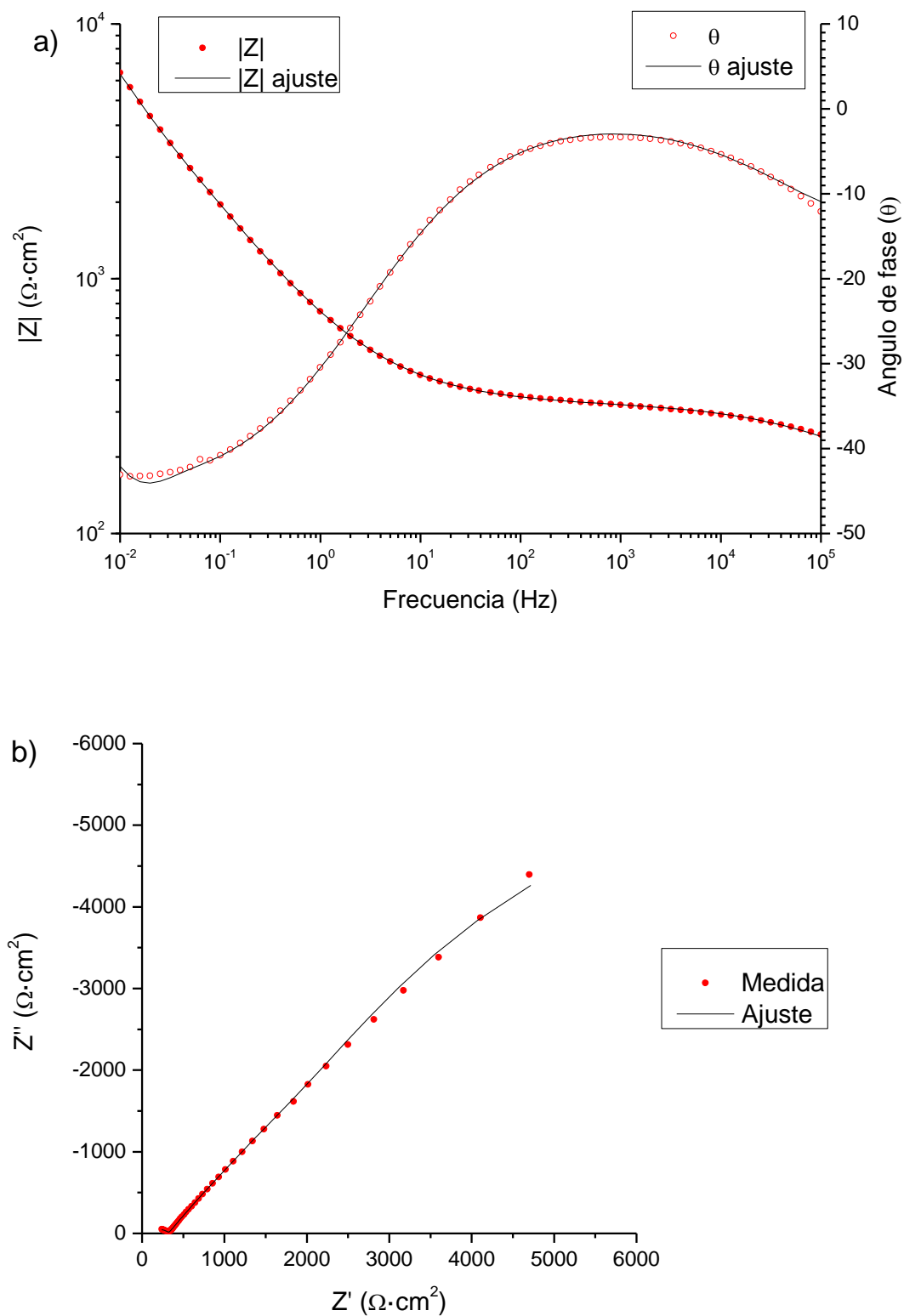


Figura 114. Espectros de impedancia de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  tras 12 meses de exposición atmosférica como ejemplo genérico de los ajustes de EIS de las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición a) diagrama de Bode y b) diagrama de Nyquist

Tabla 50. Valores promedios de los ajustes realizados para el circuito equivalente de la Figura 113 en las diferentes herrumbres tras 12 meses de exposición

Elemento	Natural	FeCl <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	NaHSO <sub>3</sub>
R <sub>s</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	99.24	106.28	166.66	121.9	134.17	130.1	136.77	138.87	143.3
CPE 1-T (F/cm <sup>2</sup> ·s <sup>P-1</sup> )	1.41·10 <sup>-5</sup>	6.27·10 <sup>-6</sup>	1.69·10 <sup>-6</sup>	7.88·10 <sup>-6</sup>	4.74·10 <sup>-6</sup>	1.62·10 <sup>-5</sup>	4.72·10 <sup>-6</sup>	1.04·10 <sup>-5</sup>	1.62·10 <sup>-5</sup>
CPE 1 -P	0.48	0.47	0.71	0.54	0.53	0.53	0.67	0.59	0.48
R <sub>1</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	195.07	264.07	64.87	212.17	169.83	115.21	146.4	124.33	194.9
CPE 2 -T (F/cm <sup>2</sup> ·s <sup>P-1</sup> )	1.22·10 <sup>-3</sup>	6.67·10 <sup>-4</sup>	2.44·10 <sup>-3</sup>	4.19·10 <sup>-4</sup>	4.73·10 <sup>-4</sup>	1.23·10 <sup>-3</sup>	4.82·10 <sup>-4</sup>	4.91·10 <sup>-4</sup>	2.13·10 <sup>-4</sup>
CPE 2 -P	0.56	0.61	0.36	0.63	0.60	0.54	0.47	0.59	0.74
R <sub>2</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	444.26	26.64	76.15	1497	803.33	254.87	286.07	575.63	139.38
Ws-R (Ω·cm <sup>2</sup> )	26688	13183	1692	147275	36974	8550	14739	32410	34719
Ws-T (s)	85.54	62.0	77.05	29.4	28.02	124.45	83.39	31.32	203.47
Ws-P	0.61	0.45	0.55	0.71	0.59	0.61	0.56	0.64	0.54
χ <sup>2</sup>	1.6·10 <sup>-4</sup>	1.4·10 <sup>-4</sup>	5.3·10 <sup>-4</sup>	5.7·10 <sup>-4</sup>	3.5·10 <sup>-4</sup>	3.6·10 <sup>-4</sup>	3.2·10 <sup>-4</sup>	5.2·10 <sup>-4</sup>	2.7·10 <sup>-4</sup>

Los resultados de impedancia de las distintas pátinas obtenidas después 12 meses de exposición atmosférica, y la herrumbre natural tras el mismo tiempo de exposición son, en general, similares entre ellos. La admitancia del CPE-T 1 de las distintas pátinas presenta un orden de magnitud en torno a  $10^{-6}$ , así como un exponente CPE- P muy bajo, cercano a 0.5. No obstante, el exponente es ligeramente superior para las pátinas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Las resistencias R 1 de las diferentes pátinas tienen órdenes de magnitud similares, aunque varían un poco en cuanto a su valor. Mientras que las pátinas de iones nitratos ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$ ) parecen tener una R 1 más baja, la pátina de  $\text{FeCl}_3$  tiene una R 1 mayor. La admitancia de la CPE-T 2 tiene un orden de magnitud entre  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  en todas las herrumbres, y su exponente CPE-P 2 es igualmente bajo, en torno a 0.5, excepto en la pátina con  $\text{NaHSO}_3$  que es algo mayor. La resistencia R 2 tiene algunas variaciones en cuanto a su valor en las diferentes herrumbres; por ejemplo, la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiene un valor medio muy superior al de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  tras el mismo tiempo de exposición.

Los parámetros de ajuste de la difusión de Warburg han proporcionado valores muy dispares y presentan errores generalmente más altos que el resto de parámetros. Los valores obtenidos para  $W_s\text{-R}$  son muy grandes, especialmente en la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los valores de  $W_s\text{-T}$  de las herrumbres aceleradas después de 12 meses de exposición son comparables a la herrumbre natural tras el mismo tiempo de exposición, a excepción quizás la herrumbre de  $\text{NaHSO}_3$ , cuyo valor de  $W_s\text{-T}$  es algo mayor.

## **7.1. Comparación de resultados**

Para comparar los valores de los parámetros de ajuste, se ha utilizado el mismo criterio utilizado anteriormente para las pátinas a tiempo 0 de exposición. Para el promedio de los resultados, solo se han utilizado los parámetros con errores inferiores al 50%, indicándose, además, el valor máximo y mínimo.

### 7.1.1. Admitancias: CPE-T 1 y CPE-T 2

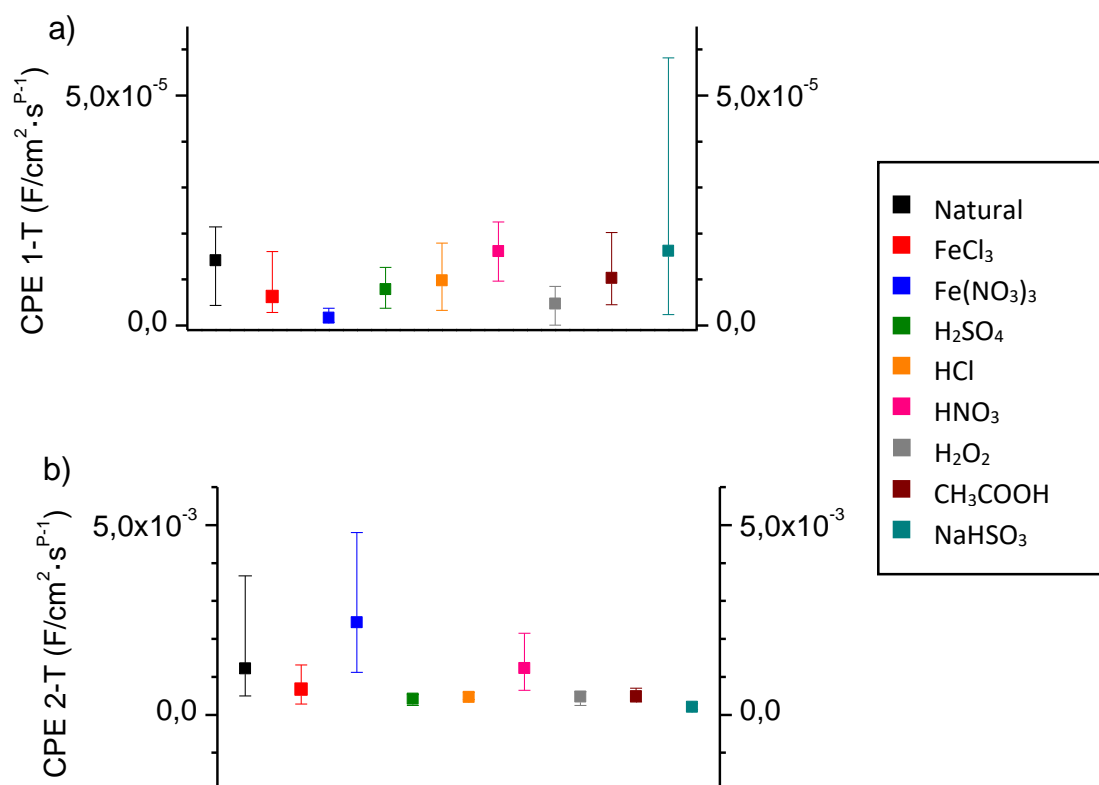


Figura 115. Comparación de los valores de admitancia de los parámetros de ajuste del circuito de la Figura 113 para la herrumbre natural y las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica  
a) CPE 1-T y b) CPE 2-T

Todas las herrumbres están en el mismo rango de valores con diferencias mínimas entre ellas. La herrumbre generada inicialmente con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tiene una admitancia ligeramente inferior en la CPE 1 respecto a las demás y ligeramente superior en la CPE 2. Para el resto de pátinas, tanto los valores de CPE como sus errores son similares en todos los casos.

### 7.1.2. Exponentes: CPE-P 1 y CPE-P 2

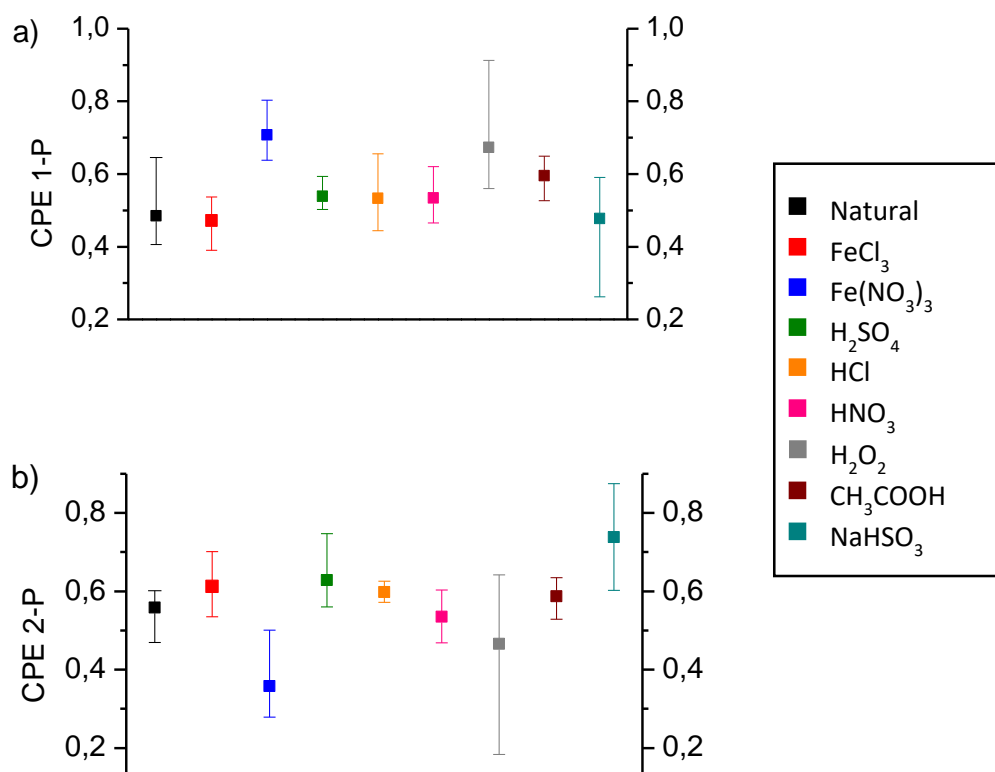


Figura 116. Comparación de los valores de los exponentes de los parámetros de ajuste del circuito de la Figura 113 para la herrumbre natural y las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica  
a) CPE 1-P y b) CPE 2-P

Los valores del exponente CPE-P, tan alejados del 1, indican que no se puede asociar a un condensador ideal. Como se discutirá más adelante, puede indicar procesos de difusión, con exponentes cercanos al 0.5 o dispersión en el proceso capacitivo debido al efecto de muchas capacidades con distintas constantes de tiempo.

### 7.1.3. Resistencias: R 1 y R2

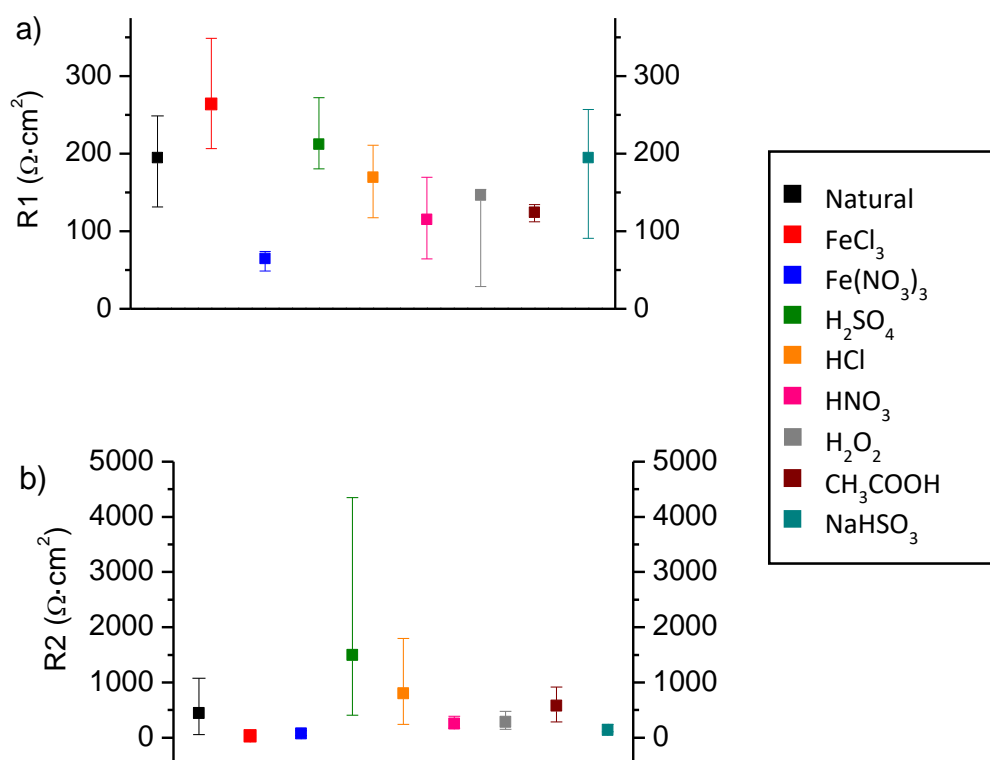


Figura 117. Comparación de los valores de las resistencias de los parámetros de ajuste del circuito de la Figura 113 para la herrumbre natural y las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica  
a) R1 y b) R2

Las resistencias tienen mayor variabilidad entre unas muestras y otras. Mientras que los valores de R1 para la pátina de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> son menores respecto a la demás, las pátinas de FeCl<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presentan un valor sustancialmente mayor. Para la R2, siendo en general mayores que R1, el valor de la pátina de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es muy superior al resto de herrumbres, tanto la natural como en las que se ha aplicado inicialmente tratamientos de patinado.

#### 7.1.4. Impedancia de Warburg: Ws-R, Ws-T y Ws-P

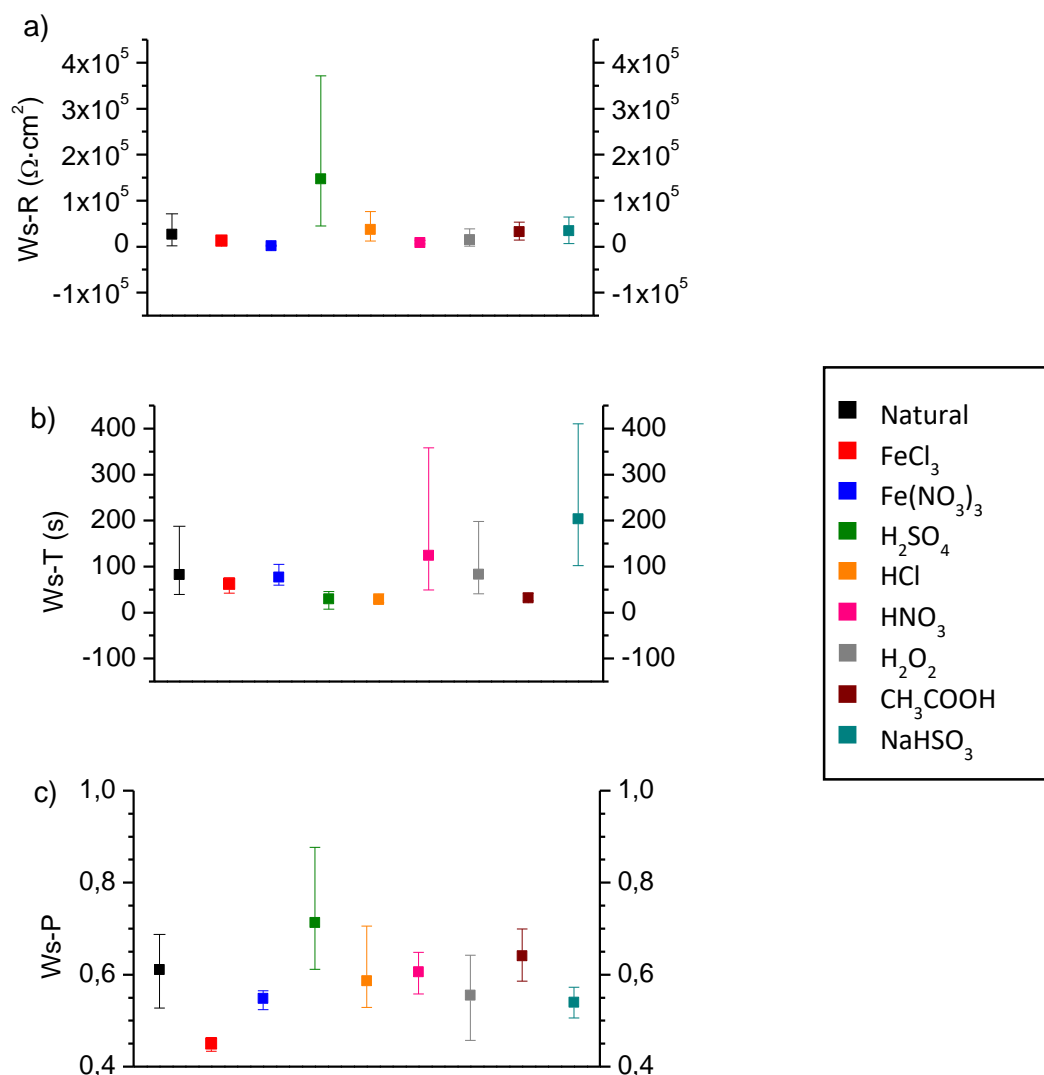


Figura 118. Comparación de los parámetros de la impedancia de Warburg de los parámetros de ajuste del circuito de la Figura 113 para la herrumbre natural y las pátinas aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica a) Ws-R, b) Ws-T y c) Ws-P

El parámetro Ws-R es muy similar para todas las herrumbres; todas las medidas presentan valores de Ws-R excepcionalmente altos, factor que indicaría una gran resistencia al proceso de difusión. Este proceso es especialmente notorio en la pátina de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Lo mismo ocurre con el parámetro Ws-T, todas las herrumbres presentan valores similares a excepción de las pátinas de HNO<sub>3</sub> y NaHSO<sub>3</sub>, cuyos valores de Ws-T son superiores a las demás. Este factor puede indicar que en estas pátinas los procesos de difusión transcurren con mayor lentitud respecto al resto de herrumbres. El exponente Ws-P se desvía del ideal 0.5 en algunos casos, como en la pátina de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la que es cercano a 0.7, pudiendo indicar difusión de una capa finita adsorbida en una superficie fractal [150].












# Resultados tras 24 meses de exposición atmosférica

## 1. Descripción de las herrumbres

Las herrumbres generadas inicialmente por los tratamientos acelerados de patinado y la herrumbre natural han estado 24 meses expuestos a la atmósfera de Madrid. El primer análisis que se ha realizado es descriptivo de la apariencia de las herrumbres. La Tabla 51 muestra las imágenes y descripción de todas las herrumbres.

Tabla 51. Descripción visual de la herrumbre natural y de las pátinas aceleradas tras 24 meses de exposición atmosférica

Tratamiento	Imagen	Descripción
Natural		La herrumbre natural tiene una apariencia heterogénea en su superficie, con tonalidades marrón claro. No desprende restos de polvo tras su manipulación.
FeCl <sub>3</sub>		La pátina presenta motas oscuras en la superficie y heterogeneidades en el color. La textura parece fina a simple vista, y desprende un polvo fino y oscuro tras su manipulación.
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		La pátina es más oscura que en los casos anteriores. El brillo a la luz que se observaba en la superficie tras la aplicación del tratamiento y a 12 meses de exposición permanece, aunque únicamente en las zonas más oscuras. Desprende polvo.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		La apariencia de la superficie es heterogénea y los colores parecen más brillantes que en las herrumbres anteriores. La pátina parece rugosa y no desprende polvo.
HCl		La pátina es heterogénea y presenta en algunas zonas tonalidades más oscuras, como en el caso de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . La superficie parece rugosa y no hay desprendimiento de polvo.

HNO <sub>3</sub>		La pátina parece algo más oscura que la herrumbre natural. La superficie presenta mezcla de colores, todos en la tonalidad de los marrones. Hay desprendimiento de un polvo fino tras su manipulación.
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		La pátina de la superficie es muy similar a la de la herrumbre natural, tanto en tonalidades de color como en textura. No desprende polvo
CH <sub>3</sub> COOH		La pátina es también muy similar a la de la herrumbre natural, e indistinguible a primera vista de la pátina de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .
NaHSO <sub>3</sub>		La superficie de la pátina parece bastante homogénea, y la textura da la sensación de ser fina. Hay desprendimiento de un polvo oscuro tras su manipulación.

Las herrumbres, tanto la desarrollada de forma natural por exposición atmosférica como las que han sido previamente patinadas, tienen un aspecto muy similar. Es difícil establecer diferencias a simple vista entre ellas, sin embargo, al observarlas detenidamente sí se aprecian algunas variaciones, especialmente en el caso de las pátinas de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y de HCl, las cuales presentan tonalidades más oscuras que las demás.

### 1.1. Análisis de color

En la evaluación de las características estéticas de las distintas herrumbres, se han realizado análisis de color mediante los valores de los parámetros de la esfera CIEL\*a\*b\*. La Figura 119 muestra los valores del parámetro de luminosidad L\* y los valores de los parámetros cromáticos a\* y b\*.

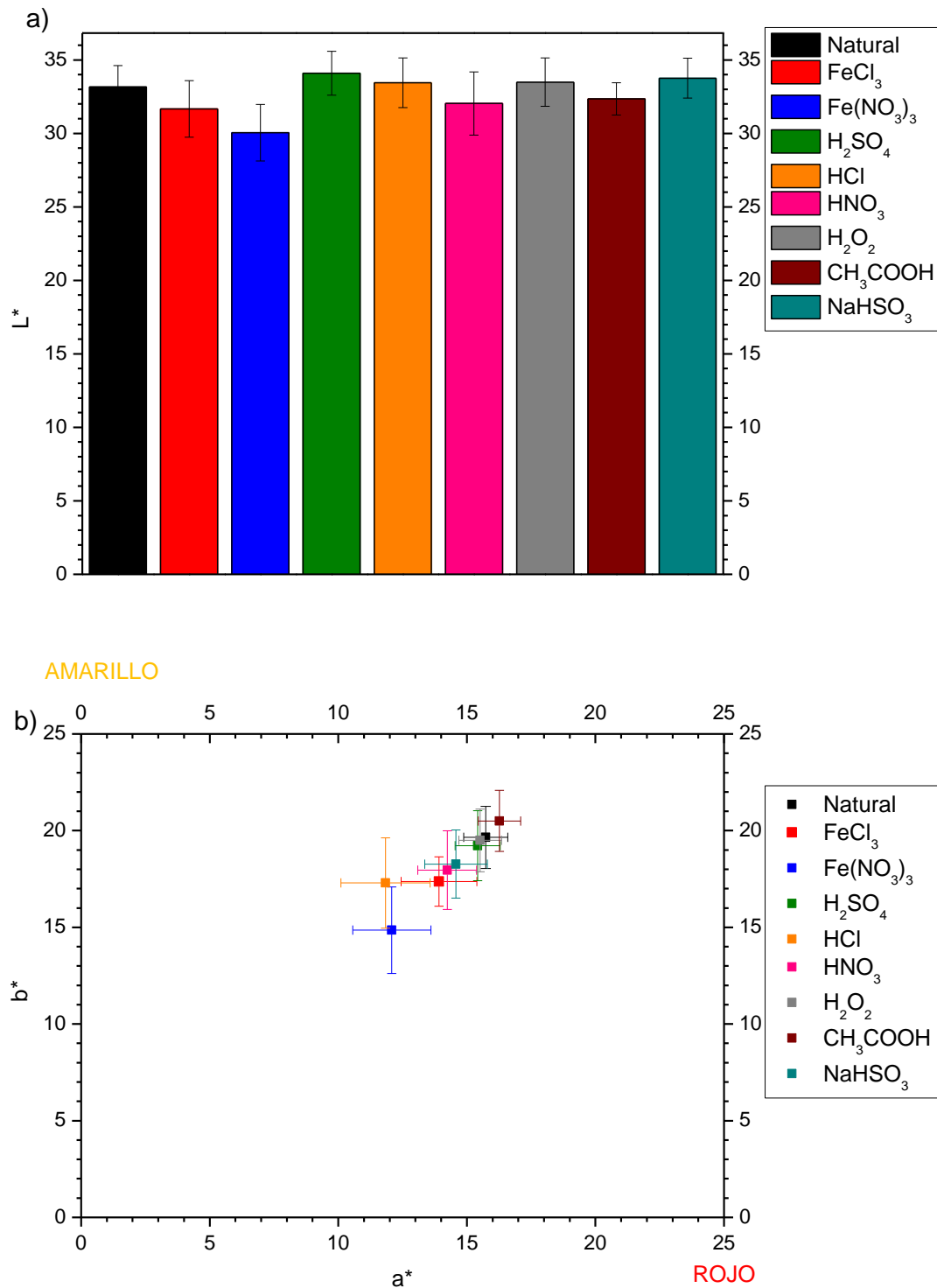


Figura 119. Resultados de color de las pátinas aceleradas tras 24 meses de exposición comparadas con la herrumbre natural tras el mismo tiempo de exposición. a) Valores de luminosidad  $L^*$  y b) valores cromáticos  $a^*$  y  $b^*$

Después de 24 meses de exposición atmosférica, los colores continúan siendo más bien oscuros, con valores de  $L^*$  que tienden hacia el negro (valor  $L^* = 0$ ). Además, en todas las herrumbres se mantienen tonos anaranjados con valores de  $a^*$  y  $b^*$  positivos.

### 1.1.1. Diferencias de color

La fórmula  $\Delta E$  (27) calcula las diferencias de color para establecer de manera cuantitativa dichas diferencias.

La Tabla 52 muestra los valores numéricos de  $\Delta E$  de todas las herrumbres comparadas entre ellas, tanto las inicialmente generadas por tratamientos de patinado, como la herrumbre natural, todas ellas expuestas durante 24 meses a la atmósfera. Se ha establecido un código de colores para los intervalos numéricos de  $\Delta E$ .

Tabla 52. Valores de las diferencias de color  $\Delta E$  entre las distintas herrumbres tras 24 meses de exposición atmosférica. Valores de  $\Delta E$  de 0 a 1 en azul, valores de 1 a 3 en verde, valores de 3 a 5 en amarillo, valores mayores que 5 en rojo

$\Delta E$	Natural	FeCl <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH
NaHSO <sub>3</sub>	1.90	2.38	5.63	1.31	2.92	1.78	1.57	3.13
CH <sub>3</sub> COOH	1.29	3.98	7.40	2.33	5.58	3.27	1.70	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.42	3.23	6.72	0.67	4.29	2.47	-	
HNO <sub>3</sub>	2.52	0.77	4.27	2.69	2.86	-		
HCl	4.55	2.74	4.19	4.12	-			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.08	3.41	6.82	-				
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.78	3.50	-					
FeCl <sub>3</sub>	3.28	-						

Después de 24 meses de exposición atmosférica, las herrumbres tienden a converger en cuanto a su apariencia. Las pátinas generadas inicialmente de manera acelerada presentan tonalidades similares a la herrumbre desarrollada de forma natural. Entre ellas, las que presentan mayor similitud con la herrumbre natural son aquellas cuyos tratamientos inicialmente se clasificaron como de agresividad media o baja (Tabla 17): H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH y NaHSO<sub>3</sub>. Las pátinas aceleradas cuyas diferencias de color respecto a la natural son más apreciables son la de FeCl<sub>3</sub>, HCl y especialmente Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; tal y como se observa en la Figura 119, la herrumbre de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tiene tonalidades más apagadas, ya que tanto los parámetros a\* y b\* como el L\* tienen valores más bajos.

## 1.2. Análisis de espesor

La Tabla 53 muestra los valores de espesor de la herrumbre tras 24 meses de exposición; estos valores incluyen tanto los espesores de las pátinas generadas inicialmente por tratamientos acelerados, como el aumento de espesor debido al engrosamiento de las herrumbres por corrosión atmosférica.

Tabla 53. Valores medios de espesor de la herrumbre natural y de las pátinas aceleradas tras 24 meses de exposición atmosférica. Error el 95% de confianza

Tratamiento	Media ( $\mu\text{m}$ )
Natural	$30 \pm 3$
$\text{FeCl}_3$	$50 \pm 2$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$44 \pm 3$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$25 \pm 2$
$\text{HCl}$	$34 \pm 2$
$\text{HNO}_3$	$33 \pm 3$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$29 \pm 5$
$\text{C}_3\text{COOH}$	$27 \pm 2$
$\text{NaHSO}_3$	$34 \pm 3$

Los resultados de la ganancia de espesor de las herrumbres muestran una clara diferencia entre las pátinas generadas inicialmente por los tratamientos de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y las demás, incluida la herrumbre natural. Las pátinas generadas con sales ( $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) tienen un espesor muy superior; sin embargo, se ha de tener en cuenta que este valor incluye el de la pátina inicial debida al tratamiento acelerado. El espesor inicial es similar a la diferencia entre las pátinas de sales y con la herrumbre natural tras el mismo tiempo de exposición (ver espesores de herrumbres a tiempo 0 exposición, Tabla 22).

## 2. Tasa de corrosión

La tasa de corrosión indica la pérdida de espesor del material original, es decir, de acero patinable, tras 24 meses de exposición atmosférica. En el caso de las pátinas aceleradas, la tasa de corrosión incluye la pérdida de espesor inicial debida al tratamiento y la pérdida debida a la corrosión atmosférica durante 24 meses. Por otro lado, en la herrumbre natural, la tasa de

corrosión indica exclusivamente la pérdida de material debida a la acción de la atmósfera durante 24 meses. La Tabla 55 muestra los resultados medios de la pérdida de espesor y su correspondiente error.

Tabla 54. Resultados de pérdida de espesor del acero patinable tras 24 meses de exposición atmosférica. Errores al 95% de intervalo de confianza

Tratamiento	Pérdida ( $\mu\text{m}/24$ meses)
Natural	$7.8 \pm 0.2$
$\text{FeCl}_3$	$13.5 \pm 0.7$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$12.2 \pm 0.1$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$8.80 \pm 0.03$
HCl	$10.4 \pm 0.3$
$\text{HNO}_3$	$9.8 \pm 0.3$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$8.1 \pm 0.1$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$8.3 \pm 0.1$
$\text{NaHSO}_3$	$11.5 \pm 0.5$

Las pátinas generadas debido a la aplicación de sales ( $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) han experimentado una mayor pérdida de espesor del acero; mientras que la herrumbre natural es la que ha sufrido menor pérdida de material. Las pátinas iniciales de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  han experimentado una pérdida de material muy similar entre ellas; el mismo efecto se observa en las pátinas de HCl,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NaHSO}_3$ . Como se ha comentado anteriormente, las pátinas aceleradas experimentan dos efectos en la pérdida de material: el efecto del tratamiento inicial y el de la corrosión atmosférica; más adelante se discutirá la contribución de cada uno de estos efectos en la tasa de corrosión global.

### 3. Espectroscopía Raman

Se ha realizado un análisis por espectroscopía Raman en la superficie de las herrumbres, tanto de las inicialmente aceleradas como de la natural, tras 24 meses de exposición atmosférica. La Tabla 55 muestra la relación de fases identificadas en cada una de las herrumbres analizadas.

Tabla 55. Fases identificadas por espectroscopía Raman en la superficie la herrumbre natural y las pátinas aceleradas tras 24 meses de exposición atmosférica

	Natural	FeCl <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	NaHSO <sub>3</sub>
γ-FeOOH	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
β-FeOOH		✓							
α-FeOOH			✓						
Otros	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

En todas las herrumbres analizadas el principal compuesto detectado es lepidocrocita, lo que indica que es esta fase la que compone principalmente la capa superficial de la herrumbre. De manera muy puntual se ha detectado akaganeita en la pátina de FeCl<sub>3</sub> y goetita en la pátina de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; en el primer caso se trata de una fase producida por el tratamiento inicial, ya que la atmósfera está libre de cloruros; en el caso de la goetita, a pesar de ser una fase presente en corrosión atmosférica, su elevada concentración cuantificada por DRX en las herrumbres generadas por iones nitrato (Tabla 20, Tabla 37 y Tabla 56) indica que su presencia previsiblemente se deba también a la acción del tratamiento inicial.

En algunos espectros se ha detectado un pequeño hombro en la región de 700 cm<sup>-1</sup>, compuesto designado como “otros”. Como se comentó en el apartado de resultados a tiempo 0 de exposición (Tabla 19), tras una revisión bibliográfica de las señales Raman de los compuestos de hierro generados en corrosión atmosférica de acero, la señal en 700 cm<sup>-1</sup> se ha asignado a la fase ferrihidrita. Esta señal se ha detectado en todas las herrumbres, independientemente de los tratamientos iniciales, aunque en todos los casos la señal tiene poca intensidad y gran anchura en la línea base.

## 4. Difracción de rayos X

Se ha analizado el conjunto de las distintas herrumbres (pátinas inicialmente aceleradas y herrumbre natural) expuestas durante 24 meses a la atmósfera con la técnica de DRX, y se ha procedido a cuantificar las fases identificadas con el método Rietveld. La Tabla 56 muestra las fases identificadas en cada herrumbre junto con su cuantificación en %.

Tabla 56. Fases identificadas por DRX y cuantificadas en % por el método Rietveld en la herrumbre natural y en las pátinas aceleradas expuestas durante 24 meses en la atmósfera de Madrid

Tratamiento	Lepidocrocita %	Goetita %	Akaganeita %	Espinela %
Natural	82.37	14.35	-	3.28
FeCl <sub>3</sub>	25.21	12.42	62.48	-
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	39.95	58.47	-	1.72
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	76.90	19.31	-	3.80
HCl	71.55	17.88	10.55	-
HNO <sub>3</sub>	65.75	29.03	-	5.22
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	83.90	12.67	-	3.28
CH <sub>3</sub> COOH	84.20	12.16	-	3.79
NaHSO <sub>3</sub>	71.98	23.99	-	4.12

En casi todas las herrumbres, tras 24 meses de exposición atmosférica la fase más abundante es la lepidocrocita, con % variables. Sin embargo, en las pátinas aceleradas inicialmente con FeCl<sub>3</sub> y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, las fases mayoritarias son akaganeita y goetita respectivamente. Del mismo modo, las pátinas generadas inicialmente con otros tratamientos de cloruros y nitratos, como son las de HCl y HNO<sub>3</sub>, también presentan gran cantidad de akaganeita y goetita respectivamente. En el caso de la akaganeita, puesto que la atmósfera de exposición está libre de cloruros, la identificación de esta fase está asociada al tratamiento inicial. Por otro lado, la goetita sí es producto de corrosión atmosférica de hierro, con lo que parte de la fase identificada puede deberse al tratamiento inicial y parte a la evolución de la herrumbre en la atmósfera de exposición.



# Largos tiempos de exposición: medidas *in situ*

Se han analizado cinco obras realizadas en acero patinable que llevan expuestas a la atmósfera de Madrid durante periodos superiores a diez años. Cuatro de ellas se encuentran localizadas en los jardines del Museo de Escultura al Aire Libre de Leganés, mientras que la última se encuentra localizada en Velilla de San Antón. Leganés es un municipio situado al sur de Madrid, con una atmósfera urbana que podría catalogarse como C2 para el acero al carbono de acuerdo a la norma ISO 9223. Por otro lado, Velilla de San Antonio es un municipio situado al oeste de Madrid, con una atmósfera rural que, por sus características climáticas y de contaminación, podría catalogarse como C1 para acero al carbono de acuerdo a la misma norma.

La evaluación se ha centrado específicamente en la caracterización del espesor y color de las respectivas pátinas de las obras, así como en sus características electroquímicas mediante el análisis por EIS con un dispositivo de electrolito gelificado.

Aunque algunos de estos resultados han sido publicados en otros trabajos [109, 162-165], no obstante, todos los ajustes y análisis de resultados son originales de esta tesis.

## 1. Once Módulo

Para contextualizar las obras de estudio y extraer una información lo más completa posible de las medidas *in situ* realizadas, se ha obtenido información específica de cada escultura para conocer sus características respecto al tiempo de exposición, materiales que componen la obra, tratamientos acelerados utilizados, condiciones de exposición e intervenciones de conservación. Cada obra se ha analizado atendiendo a una metodología de estudio distinta según sus características. La Tabla 57 muestra un resumen esquemático de la obra *Once Módulo*.

Tabla 57. Información obtenida de la obra *Once Módulo*

Autor	Amador Rodríguez (Ceuta 1926, Madrid 2001)
Fecha de realización	1971
Material	Acero patinable
Tratamiento acelerado de patinado	Ninguno
Intervenciones de restauración	Limpieza con agua y retirada de hojas y suciedad
Localización	Desde 2000-2001 Museo Leganés
Historia	Adquirida por Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía en 1971
Metodología de estudio	Alteraciones visuales y geometría
Técnicas de análisis	Color, espesor, EIS

La obra se compone de un cubo de 160 cm. de arista, realizado en acero patinable, que posee formas curvas y circulares en su interior (Figura 120).



Figura 120. Vista de la escultura *Once Módulo* desde tres perspectivas distintas

Las zonas analizadas han sido seleccionadas de acuerdo a diferencias visuales de la pátina de la obra, ya sean de color o textura. Dos de ellas son contiguas y se encuentran en una de las paredes verticales de la escultura (Figura 121 a), las cuales han sido catalogadas respectivamente como normal e irregular, para destacar la diferente textura de la pátina. La tercera zona de análisis se encuentra situada en una de las cavidades circulares (Figura 121 b); esta zona está a cubierto y resguardada del agua de lluvia, por lo que se ha nombrado como techada. Adicionalmente, se ha realizado una animación 3D de la escultura en la que se señalan las zonas de medida <https://vimeo.com/439578040/b018c5e535>

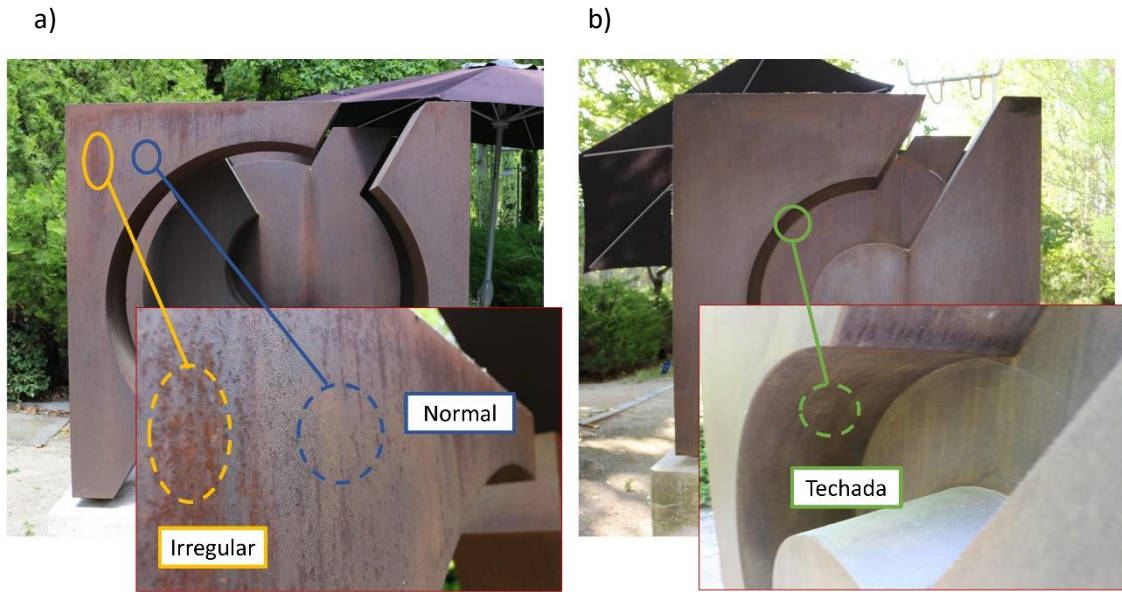


Figura 121. Localización de las zonas analizadas de la obra *Once Módulo* a) zonas normal e irregular (plano vertical), y b) zona techada (zona curvada y a cubierto)

Para los resultados de EIS, se han realizado los ajustes con dos circuitos equivalentes distintos debido a las características inherentes de la zona de análisis (Figura 122).

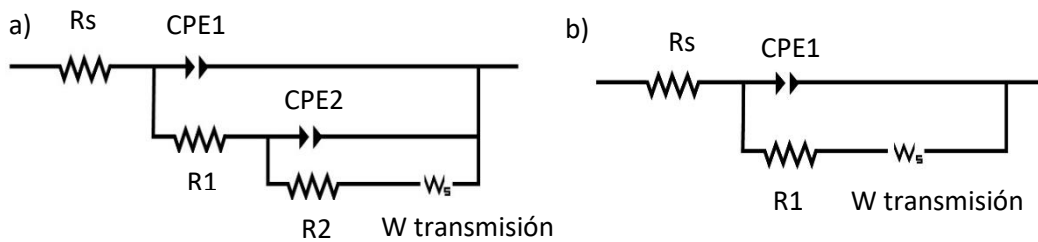


Figura 122. Circuitos utilizados en el ajuste, a) circuito de las zonas normal e irregular y b) circuito de la zona techada

Los resultados obtenidos acerca del espesor, color y de EIS para cada zona analizada de la pátina de la obra *Once Módulo* se muestran en la Tabla 58.

Tabla 58. Valores experimentales obtenidos de las distintas técnicas de análisis en las tres zonas de la obra *Once Módulo*. Los errores de las medidas de espesor y color están calculados con un intervalo de confianza al 95%, los errores de EIS son los indicados en el ajuste por programa Zview

Técnica	Parámetro	Zona		
		Normal	Irregular	Techada
Espesor	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$104 \pm 13$	$57 \pm 5$	$43 \pm 4$
	L*	$32.4 \pm 0.4$	$27 \pm 2$	$35.2 \pm 0.7$
Color	a*	$4.9 \pm 0.6$	$8.3 \pm 0.7$	$5.4 \pm 0.3$
	b*	$5 \pm 1$	$7.0 \pm 0.6$	$8.2 \pm 0.4$
EIS	Rs ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	125	125	125
	R 1 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$2637 \pm 30$	$1128 \pm 10$	$816.5 \pm 30$
	CPE1-T ( $\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{\text{P}-1}$ )	$2.65 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-8}$	$7.38 \cdot 10^{-7} \pm 3 \cdot 10^{-8}$	$5.12 \cdot 10^{-8} \pm 5 \cdot 10^{-9}$
	CPE1- P	$0.580 \pm 0.08$	$0.603 \pm 0.004$	$0.769 \pm 0.007$
	R 2 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$4755 \pm 1200$	$1974 \pm 800$	
	CPE2-T ( $\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{\text{P}-1}$ )	$2.35 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-6}$	$2.49 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-5}$	-
	CPE2-P	$0.61 \pm 0.03$	$0.47 \pm 0.03$	
	Ws-R ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$1.06 \cdot 10^6 \pm 5 \cdot 10^5$	$43264 \pm 15000$	$17107 \pm 10000$
	Ws-T (s)	$238 \pm 126$	$66 \pm 13$	$1.74 \cdot 10^5 \pm 4.1 \cdot 10^5$
	Ws-P	$0.65 \pm 0.03$	$0.55 \pm 0.05$	$0.146 \pm 0.002$
	$\chi^2$	$5.74 \cdot 10^{-4}$	$3.12 \cdot 10^{-4}$	$6.60 \cdot 10^{-4}$

Existen diferencias apreciables entre las tres zonas analizadas. El espesor de la pátina de la zona designada como normal posee aproximadamente el doble de espesor que las otras dos zonas analizadas. Del mismo modo, las resistencias R1 y R2 del ajuste del circuito equivalente de la zona normal son mayores que las de las demás zonas.

Las diferencias de color entre las tres zonas son visualmente apreciables. La zona normal tiene un color más apagado, ya que los valores de a\* y b\* son más bajos y el brillo tiende ligeramente a valores más claros. La zona irregular es más rojiza (parámetro a\* mayor), mientras que la zona techada es más amarillenta (parámetro b\* mayor).

De este modo, las variaciones visuales observadas inicialmente en la zona irregular respecto a la zona normal se han correspondido con diferentes características de la pátina. La pátina de la zona irregular posee menor espesor y resistencia eléctrica respecto a la zona normal, siendo ambas zonas contiguas. En cuanto a la zona techada, la disminución de espesor y de resistencia respecto a la zona normal es todavía más acusada. Sin embargo, este hecho está relacionado con su localización dentro de la obra; dado que se encuentra a cubierto, los ciclos alternos de humectación y secado no se desarrollan con normalidad.

## 2. Espacios para el deseo

La Tabla 59 resume la información obtenida de la obra *Espacios para el deseo*.

Tabla 59. Información obtenida de la obra *Espacios para el deseo*

Autor	Ricardo Calero (Villanueva del Arzobispo, Jaén 1955)
Fecha de realización	2003-2004
Material	Acero patinable, bronce, piedra
Tratamiento acelerado de patinado	Ninguno
Intervenciones de restauración	Recubrimiento de origen desconocido soluble en alcohol.
Localización	Museo Leganés
Metodología de estudio	Retirada de recubrimiento y geometría
Técnicas de análisis	Color, espesor, EIS

La obra se compone de dos sillas de diferente tamaño enfrentadas entre sí, la de menor tamaño tiene una de las patas más cortas y está calzada con libros realizados en piedra (Figura 123).



Figura 123. Imagen de la obra *Espacios para el deseo*. Autor de la fotografía: Ricardo Calero. Fuente: <http://www.aacadigital.com/contenido.php?idarticulo=722>

El estudio de la obra se ha realizado atendiendo a las peculiaridades del recubrimiento aplicado. La obra presenta un aspecto irisado y oleoso, tal y como se puede observar en la Figura 124.



Figura 124. Detalle del aspecto de la superficie con recubrimiento de la herrumbre de la obra *Espacios para el deseo*

Se han escogido tres zonas de análisis: la Zona 1 se trata de un plano vertical y se ha mantenido la superficie original para la medida con el recubrimiento; en la Zona 2 se ha aplicado en la superficie de la escultura alcohol en un paño hasta que visualmente desaparecen las irisaciones; en la Zona 3 se ha mantenido la superficie original y se ha escogido una zona a cubierto que presenta distinta exposición a los ciclos de humectación y secado (Figura 125).



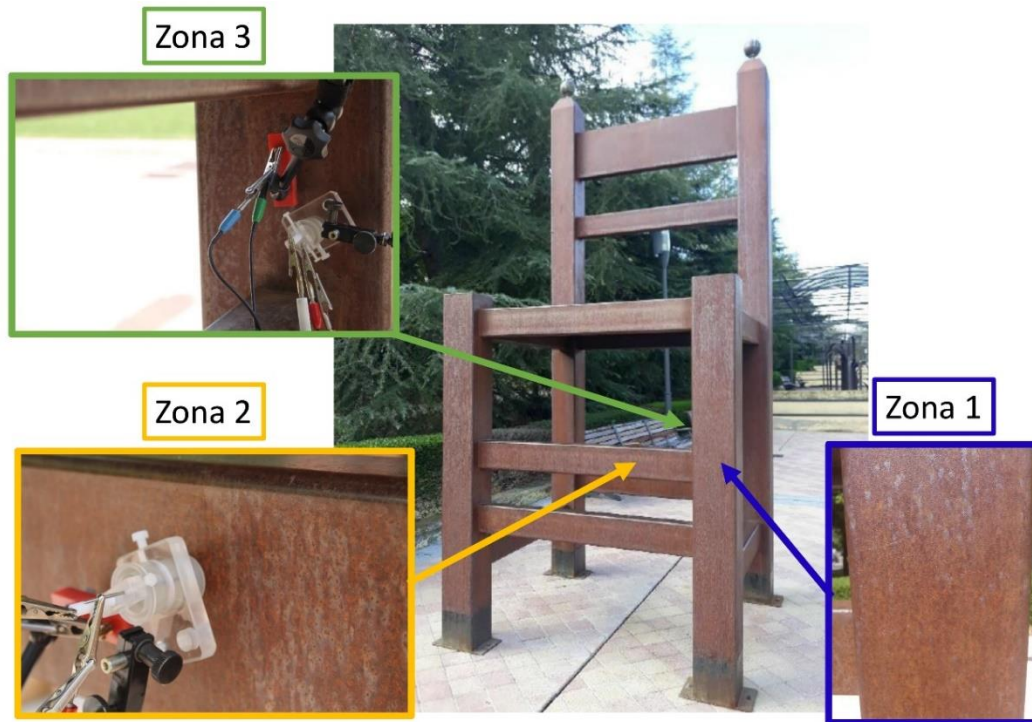


Figura 125. Imagen de la obra *Espacios para el deseo* y detalle y localización de las zonas de análisis

Se han utilizado dos circuitos equivalentes para el ajuste de los espectros de impedancia (Figura 126). En la Zona 1 se ha tenido que utilizar una impedancia de Warburg con límite de reflexión total para el ajuste, lo más probable es que se deba, no tanto a la presencia del recubrimiento, sino a que las frecuencias no sean lo suficientemente bajas como para observar la curvatura del diagrama de Nyquist. Los resultados obtenidos por las distintas técnicas de análisis se muestran en la Tabla 60.

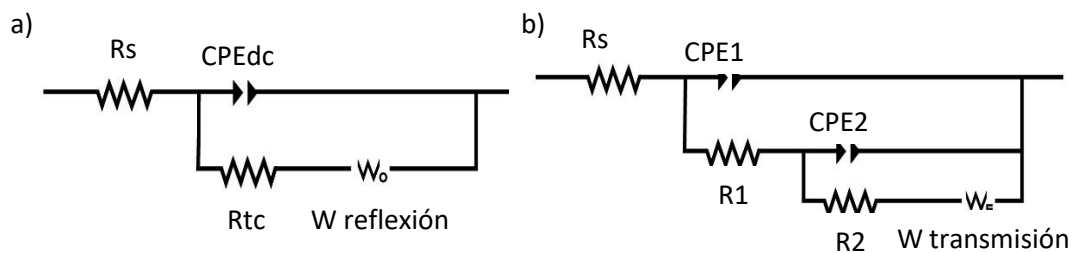


Figura 126. Circuitos equivalentes utilizados en el ajuste de los espectros de la obra *Espacios para el deseo* a) circuito de la Zona 1 y b) circuitos de la Zona 2 (sin recubrimiento) y de la Zona 3 (con recubrimiento techada)

Tabla 60. Valores experimentales obtenidos de las distintas técnicas de análisis *in situ* en las tres zonas analizadas de la obra *Espacios para el deseo*. Los errores de las medidas de espesor y color están calculados con un intervalo de confianza al 95%, los errores de EIS son los indicados en el ajuste por programa Zview

Técnica	Parámetro	Zona		
		Zona 1	Zona 2	Zona 3
Espesor	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$41 \pm 4$	$42 \pm 5$	$50 \pm 7$
	L*	$34.4 \pm 0.7$	$39 \pm 3$	$40 \pm 2$
Color	a*	$10 \pm 2$	$8 \pm 2$	$11 \pm 2$
	b*	$9 \pm 1$	$7 \pm 3$	$11 \pm 1$
EIS	Rs ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$120 \pm 60$	$465.4 \pm 90$	125
	R 1 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$3326 \pm 100$	$12234 \pm 200$	$1435 \pm 10$
	CPE1-T ( $\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{\text{P}-1}$ )	$8.24 \cdot 10^{-8} \pm 1 \cdot 10^{-8}$	$4.7 \cdot 10^{-8} \pm 7 \cdot 10^{-9}$	$1.02 \cdot 10^{-6} \pm 7 \cdot 10^{-8}$
	CPE1- P	$0.68 \pm 0.02$	$0.71 \pm 0.01$	$0.540 \pm 0.005$
	R 2 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		$1704 \pm 300$	$1498 \pm 300$
	CPE2-T ( $\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{\text{P}-1}$ )	-	$5 \cdot 10^{-6} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-5}$
	CPE2-P		0.9	$0.600 \pm 0.04$
	Ws/o-R ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$6294 \pm 600$	$80729 \pm 27000$	$90054 \pm 400$
	Ws/o-T (s)	$1.6 \pm 0.4$	$180 \pm 100$	$55 \pm 5$
	Ws/o-P	$0.245 \pm 0.006$	$0.43 \pm 0.01$	$0.58 \pm 0.02$
	$\chi^2$	$3.03 \cdot 10^{-3}$	$5.35 \cdot 10^{-3}$	$2.67 \cdot 10^{-4}$

La aplicación o eliminación del recubrimiento no tiene grandes implicaciones estéticas ya que los valores cromáticos y de luminosidad son muy similares. Lo mismo ocurre con los parámetros de espesor, donde la retirada del recubrimiento no varía su valor en la herrumbre. Los valores de las resistencias R1 y R2 no indican tampoco un efecto perjudicial en la retirada del recubrimiento, de hecho, es en la zona donde este fue retirado en la que se han obtenido mayores valores de impedancia.

Por lo tanto, los resultados parecen indicar que el recubrimiento anteriormente aplicado se ha ido disolviendo por los efectos atmosférico y, en el momento de medida, no quedaba rastro de



dicho recubrimiento; de este modo, parece que el factor que más influye en las características de la pátina es la geometría de la obra.

### 3. Templo

En la Tabla 61 se indica en forma resumida la información obtenida para el estudio de la obra *Templo*.

Tabla 61. Información obtenida de la obra *Templo*

Autora	Adriana Veyrat Janés (Madrid 1965)
Fecha de realización	2003
Material	Acero patinable y acero inoxidable
Tratamiento acelerado de patinado	HCl
Intervenciones de restauración	Limpieza con agua y retirada de hojas y suciedad
Localización	Museo Leganés
Historia	Adquirida por Museo Leganés en 2003
Metodología de estudio	Geometría
Técnicas de análisis	Color, espesor, EIS, Raman

La obra, de dimensiones 84 x 80 x 94 cm, se compone de una pirámide tumbada de acero patinable con una escalera de acero inoxidable en el interior (Figura 127).



Figura 127. Imágenes de la escultura *Templo* desde tres perspectivas distintas

Se han analizado 3 zonas de la escultura atendiendo a su orientación: una zona en el lateral, una zona en un plano oblicuo y una zona en el interior de la pirámide (Figura 128). Las zonas laterales

y oblicua son muy similares en cuanto a aspecto, la superficie parece bastante lisa y los colores son tonalidades marrones en ambas. La zona interior tiene una textura más rugosa y se aprecia que tiene un color más oscuro (Figura 129).

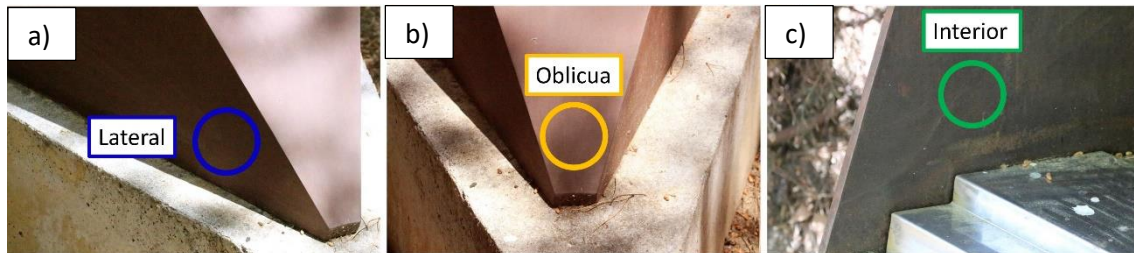


Figura 128. Detalle y localización de las zonas de medida de la obra *Templo* a) lateral, b) oblicua y c) interior



Figura 129. Detalle de la superficie de análisis, a) zona lateral, b) zona oblicua y c) zona interior

Las tres medidas realizadas se han ajustado a un circuito con dos pares R/CPE y una impedancia de Warburg de límite de transmisión total para modelar la difusión (Figura 130). Los valores de los resultados de las medidas de espesor, color y los parámetros obtenidos del ajuste del circuito equivalente se muestran en la Tabla 62.

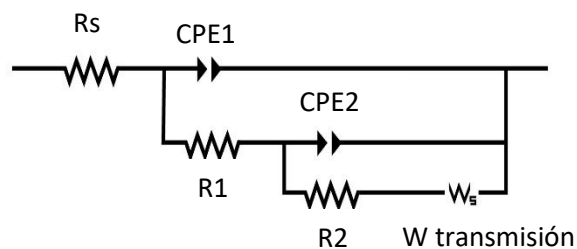


Figura 130. Circuito equivalente utilizado en los ajustes de EIS de las tres zonas de análisis de la obra *Templo*

Tabla 62. Valores experimentales obtenidos de las distintas técnicas de análisis en las tres zonas de la obra *Templo*. Los errores de las medidas de espesor y color están calculados con un intervalo de confianza al 95%, los errores de EIS son los indicados en el ajuste por programa Zview

Técnica	Parámetro	Zona		
		Lateral	Oblicua	Interior
Espesor	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$27 \pm 2$	$21 \pm 1$	$28 \pm 2$
	$L^*$	$31.6 \pm 0.3$	$32.0 \pm 0.3$	$29.8 \pm 0.4$
Color	$a^*$	$6.2 \pm 0.3$	$5.2 \pm 0.1$	$3.1 \pm 0.2$
	$b^*$	$7.8 \pm 0.5$	$6.7 \pm 0.3$	$4.9 \pm 0.4$
EIS	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$410 \pm 10$	$344 \pm 4$	$359 \pm 9$
	$R_1(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$693 \pm 30$	$487 \pm 20$	$568 \pm 20$
	$\text{CPE1-T}(\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{p-1})$	$4.7 \cdot 10^{-6} \pm 7 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-6} \pm 5 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$
	$\text{CPE1-P}$	$0.51 \pm 0.02$	$0.58 \pm 0.02$	$0.46 \pm 0.01$
	$R_2(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$1483 \pm 90$	$3505 \pm 300$	$692.8 \pm 20$
	$\text{CPE2-T}(\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{p-1})$	$9.68 \cdot 10^{-5} \pm 8 \cdot 10^{-6}$	$1.70 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-6}$	$1.18 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-6}$
	$\text{CPE2-P}$	$0.57 \pm 0.02$	$0.422 \pm 0.008$	$0.59 \pm 0.01$
	$W_s\text{-R}(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$45943 \pm 14000$	$66358 \pm 10000$	$2767 \pm 9 \cdot 10^5$
	$W_s\text{-T}(s)$	$235 \pm 80$	$171 \pm 10$	$1324 \pm 1 \cdot 10^6$
	$W_s\text{-P}$	$0.595 \pm 0.006$	$0.66 \pm 0.02$	$0.48 \pm 0.02$
	$\chi^2$	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$

Los espesores de las tres zonas son muy similares, siendo todas ellas muy finas. Los colores de las tres zonas tienen componentes de rojo y amarillo, ya que están en los ejes positivos de  $a^*$  y  $b^*$ , siendo la zona interior la más oscura de todas con valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  menores, tal y como se aprecia visualmente (Figura 129).

Los ajustes de la zona interior presentan errores enormes en los valores de la impedancia de Warburg, aunque se han probado otros circuitos equivalentes, el que proporciona mejores resultados es el que se incluye. La resistencia  $R_1$  es muy similar en las tres zonas mientras que la  $R_2$  presenta más diferencias, estos valores son mucho menores en la zona interior y muy

superiores en la zona oblicua, debido a las diferencias en los ciclos de humectación y secado que han experimentado ambas zonas.

## 4. Zenon

La información recopilada de la obra *Zenon* se resume en la Tabla 63.

Tabla 63. Información obtenida de la obra *Zenon*

Autor	José Luis Sánchez Fernández (Almansa, Albacete 1926, Pozuelo de Alarcón, Madrid 2018)
Fecha de realización	1980
Material	Acero patinable
Tratamiento acelerado de patinado	Cera de color negro
Intervenciones de restauración	Limpieza con agua y solución jabonosa (C 2000), retirada de hojas y suciedad.
Localización	Desde 2001 en el Museo de Escultura de Leganés
Historia	Adquirida por Museo Nacional Centro de Arte Contemporáneo Reina Sofía en 1980
Metodología de estudio	Alteraciones visuales y geometría
Técnicas de análisis	Color, espesor, EIS

La obra se compone de una estructura con una pieza central ancha que sostiene dos salientes, la pieza tiene múltiples orientaciones y planos (Figura 131).



Figura 131. Imágenes de la escultura *Zenon* desde tres perspectivas distintas

Se han seleccionado tres zonas para el análisis de color y espesor de la herrumbre teniendo en cuenta su apariencia. Se han comparado dos zonas en el lateral, una con una apariencia más lisa

y similar al del resto de la obra, y otra zona con aspecto rugoso; y se ha estudiado una zona en la base de la escultura en la que se acumula humedad ambiental (Figura 132).

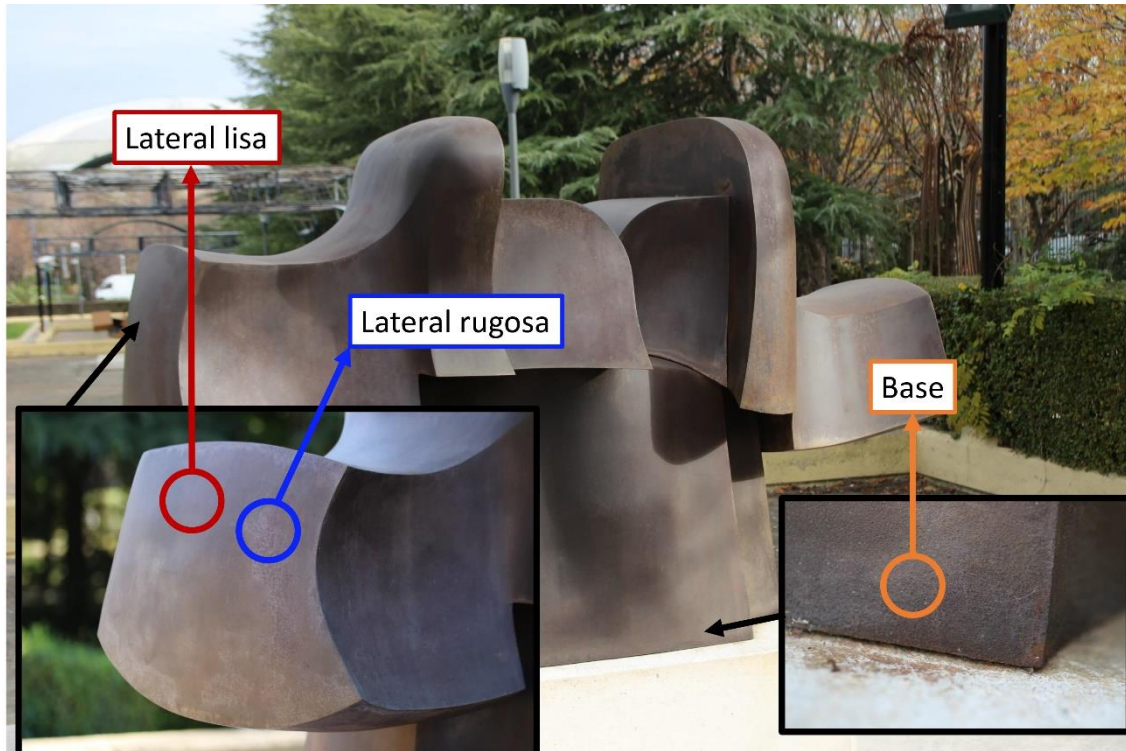


Figura 132. Localización y detalle de las tres zonas de medida de color y espesor de la obra *Zenon*

También se han escogido tres zonas de medida de EIS atendiendo a las distintas orientaciones de los planos de la obra (Figura 133). Una zona en el lateral (la misma zona de medida de color y espesor llamada *lateral rugosa*), una cara en horizontal techada que se ha llamado *horizontal suelo*, y una zona en horizontal expuesta a la lluvia llamada *horizontal cielo*.



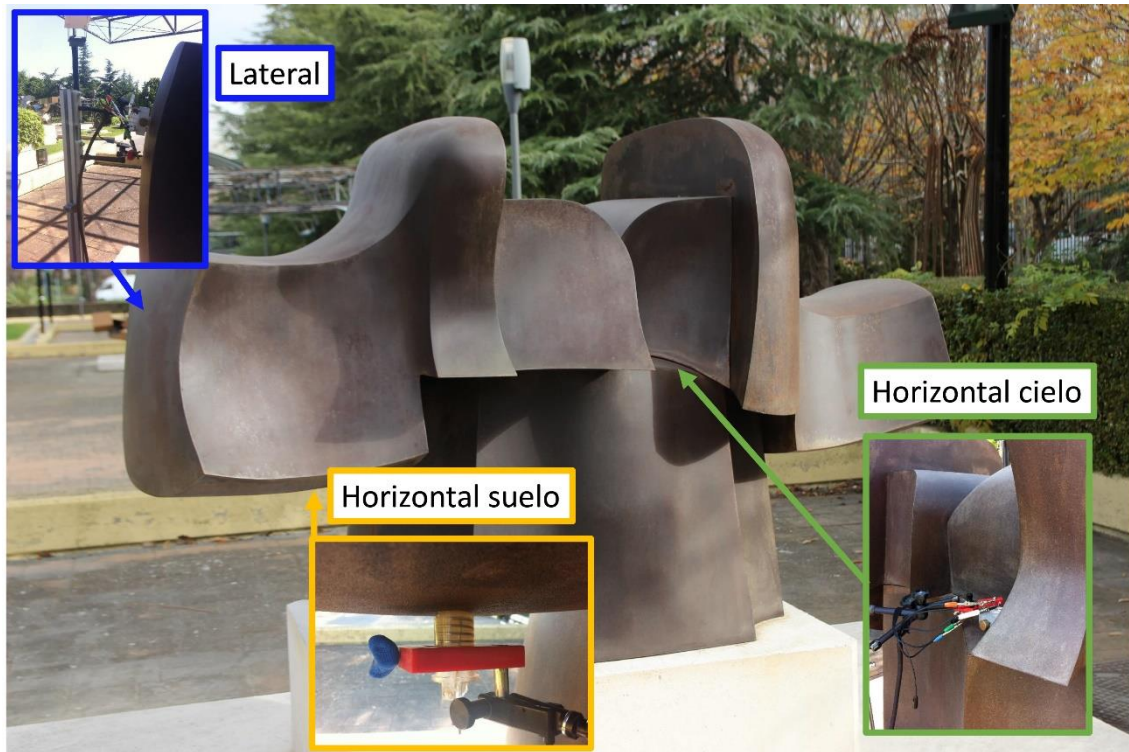


Figura 133. Localización y detalle de las zonas de medida por EIS en la obra *Zenon*

Se ha utilizado un circuito como el de la Figura 134 para los ajustes de los espectros de EIS, con dos pares R/CPE y una impedancia de Warburg con límite de transmisión total. Los resultados de las medidas de color y espesor, así como de los parámetros de ajuste de EIS al circuito equivalente utilizado, se muestran en la Tabla 64.

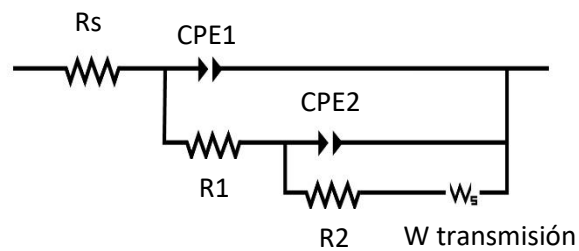


Figura 134. Circuito equivalente utilizado en los ajustes de EIS de las tres zonas analizadas de la obra *Zenon*

Tabla 64. Valores experimentales obtenidos de las distintas técnicas de análisis en las tres zonas estudiadas de la obra *Zenon*. Los errores de las medidas de espesor y color están calculados con un intervalo de confianza al 95%, los errores de EIS son los indicados en el ajuste por programa Zview

Técnica	Parámetro	Zona		
		Lateral rugosa	Lateral lisa	Base
Espesor	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$67 \pm 5$	$67 \pm 5$	$61 \pm 5$
Color	L*	$37 \pm 1$	$34.6 \pm 0.6$	$35.4 \pm 0.4$
	a*	$4.4 \pm 0.2$	$3.7 \pm 0.6$	$3.9 \pm 0.5$
	b*	$3.31 \pm 0.3$	$4.0 \pm 0.3$	$5.9 \pm 0.3$
		Lateral rugosa	Horizontal suelo	Horizontal cielo
EIS	R s ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$440 \pm 90$	400	$1121 \pm 100$
	R 1 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$13543 \pm 500$	$1.30 \cdot 10^5 \pm 2 \cdot 10^4$	$20953 \pm 1000$
	CPE1-T ( $\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{\text{P}-1}$ )	$2.1 \cdot 10^{-8} \pm 3 \cdot 10^{-9}$	$1.25 \cdot 10^{-8} \pm 1 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-9} \pm 2 \cdot 10^{-9}$
	CPE1- P	$0.73 \pm 0.01$	$0.72 \pm 0.01$	$0.77 \pm 0.02$
	R 2 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$12301 \pm 3000$	$1.62 \cdot 10^5 \pm 3 \cdot 10^4$	$4.5 \cdot 10^5 \pm 7 \cdot 10^4$
	CPE2-T ( $\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{\text{P}-1}$ )	$1.6 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8} \pm 1 \cdot 10^{-7}$	$5.9 \cdot 10^{-6} \pm 3 \cdot 10^{-7}$
	CPE2-P	$0.44 \pm 0.06$	$0.38 \pm 0.07$	$0.32 \pm 0.02$
	Ws-R ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$2.2 \cdot 10^5 \pm 1 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^5 \pm 2 \cdot 10^5$	$6.9 \cdot 10^5 \pm 7 \cdot 10^4$
	Ws-T (s)	$131.3 \pm 20$	$171 \pm 200$	$77 \pm 10$
	Ws-P	$0.41 \pm 0.01$	0.5	$0.73 \pm 0.04$
	$\chi^2$	$7.91 \cdot 10^{-4}$	$5.60 \cdot 10^{-3}$	$1.44 \cdot 10^{-3}$

A pesar de la apariencia visual de rugosidad, las medias no denotan ninguna variabilidad en el espesor de la herrumbre. Sí presentan algunas diferencias en el color, siendo la zona lateral rugosa algo más rojiza y luminosa que las demás.

La dificultad de las medidas *in situ* conlleva, en algunos casos, que los espectros de impedancia que se obtienen no presentan la misma calidad que las medidas en laboratorio, esto se puede traducir en errores altos; en este caso, los errores han afectado especialmente en la zona de

bajas frecuencias que corresponde a la impedancia de Warburg. Sin embargo, tanto los valores  $\chi^2$  como el significado físico de los parámetros de ajusten validan el modelo utilizado. En cualquier caso, al comparar los valores de las resistencias R1 y R2 se observa que estas tienen valores muy altos, especialmente en las zonas horizontales hacia el suelo y hacia el cielo.

En esta obra la geometría de la misma influye en la respuesta de las pátinas de cada zona y, muy probablemente, la cera de color negro aplicada en la superficie esté ejerciendo algún tipo de efecto aislante para la pátina.

## 5. Puerta a la tolerancia

La obra *Puerta a la tolerancia* se encuentra expuesta en la localidad de Parla. Sin embargo, el estudio se ha llevado a cabo sobre la placa conmemorativa de dicha obra; esta placa se encuentra localizada en el taller del autor, Carlos Albert, en Velilla de San Antonio, donde se realizaron los análisis. La Tabla 65 resumen la información obtenida respecto a la placa conmemorativa de la obra.

Tabla 65. Información obtenida de la placa conmemorativa de la obra *Puerta a la tolerancia*

Autor	Carlos Albert (Madrid 1978)
Fecha de realización	2005
Material	Acero patinable
Tratamiento acelerado de patinado	HNO <sub>3</sub>
Intervenciones de restauración	Ninguna
Localización	Placa conmemorativa en Velilla de San Antonio
Historia	Escultura originalmente localizada en Parla
Metodología de estudio	Geometría y orientación
Técnicas de análisis	Espesor, EIS

La placa conmemorativa se compone de un rectángulo. Se han realizado medidas en tres zonas atendiendo a distintos planos: una primera medida se ha realizado en un lateral de la placa, la segunda en la parte frontal de la misma y la tercera en su parte trasera (Figura 135).



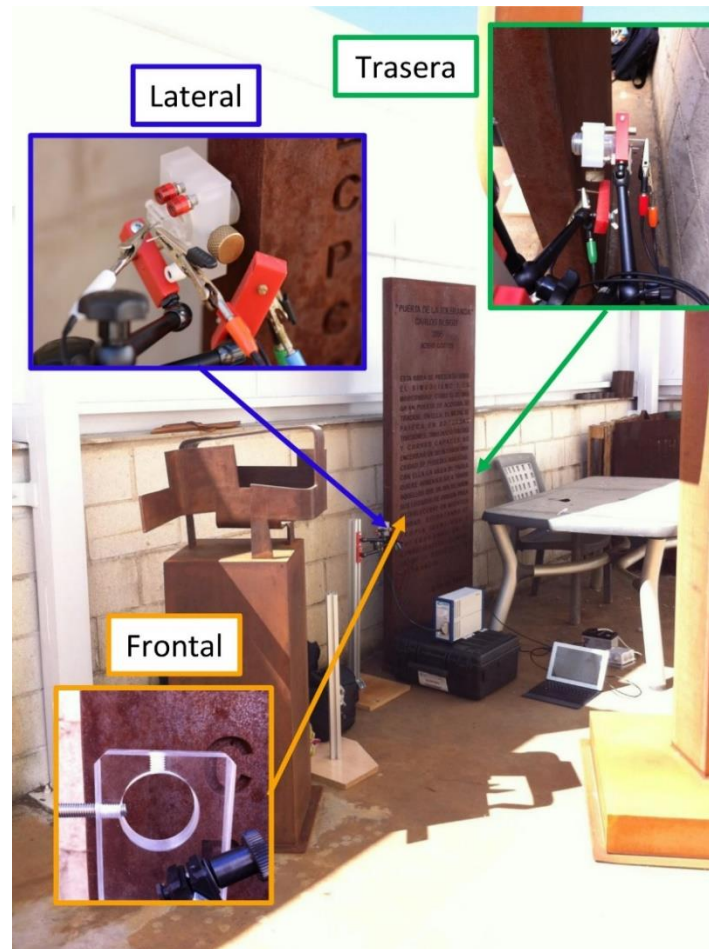


Figura 135. Localización y detalle de las tres zonas analizadas en la placa conmemorativa de la obra *Puerta a la tolerancia*: lateral, frontal y trasera

El circuito utilizado para los ajustes de EIS es el que se indica en la Figura 136, como en ajustes anteriores, se compone de dos pares R/CPE con una impedancia de Warburg con límite de transmisión total para modelar la difusión a bajas frecuencias. La Tabla 66 muestra los resultados obtenidos de espesor y EIS en las tres zonas de análisis de la obra.

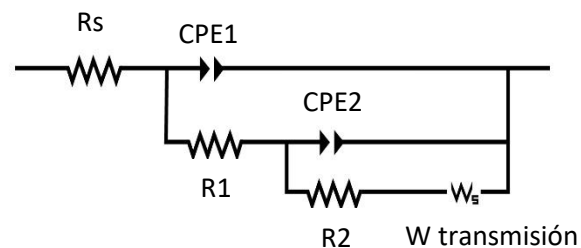


Figura 136. Circuito equivalente utilizado en el ajuste de EIS en las tres zonas analizadas de la placa conmemorativa de la obra *Puerta a la tolerancia*

Tabla 66. Valores experimentales obtenidos de las distintas técnicas de análisis en las tres zonas de la placa conmemorativa de *Puerta a la tolerancia*. Los errores de las medidas de espesor están calculados con un intervalo de confianza al 95%, los errores de EIS son los indicados en el ajuste por programa Zview

Técnica	Parámetro	Zona		
		Lateral	Frontal	Trasera
Espesor	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$64 \pm 4$	$57 \pm 5$	$39 \pm 6$
	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$1127 \pm 15$	$2095 \pm 3$	$759 \pm 150$
	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$1108 \pm 60$	$1887 \pm 90$	$450 \pm 260$
	$\text{CPE1-T}$ ( $\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{\text{P}-1}$ )	$1.06 \cdot 10^{-6} \pm 9 \cdot 10^{-8}$	$1.56 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6} \pm 12 \cdot 10^{-6}$
	$\text{CPE1-P}$	$0.62 \pm 0.03$	$0.456 \pm 0.009$	$0.5 \pm 0.2$
	$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$1222 \pm 250$	$934 \pm 170$	$1229 \pm 340$
EIS	$\text{CPE2-T}$ ( $\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{\text{P}-1}$ )	$9 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-5}$
	$\text{CPE2-P}$	$0.56 \pm 0.04$	0.9	$0.56 \pm 0.07$
	$\text{Ws-R}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$4053 \pm 250$	$12785 \pm 700$	$12315 \pm 600$
	$\text{Ws-T}$ (s)	$39 \pm 6$	$93 \pm 10$	$44 \pm 6$
	$\text{Ws-P}$	$0.43 \pm 0.02$	$0.491 \pm 0.008$	$0.45 \pm 0.01$
	$\chi^2$	$1.08 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.68 \cdot 10^{-3}$

A pesar de que todas las zonas se encuentran en planos verticales y, *a priori* experimentan una exposición similar a la lluvia y a la humedad ambiental, existen ciertas diferencias en las características de las pátinas de las tres zonas analizadas. Los espesores y la resistencia  $R_2$  son muy similares en las tres zonas, sin embargo, los valores de la resistencia  $R_1$  presentan diferencias notables, siendo la zona frontal la que presenta un valor superior a las zonas lateral y trasera. A pesar de que se desconocen las condiciones de exposición durante toda la historia de la placa, es posible que las diferencias entre las tres zonas analizadas se deban a distintas condiciones ambientales, las cuales han podido causar las diferencias en la resistencia observadas en las pátinas.

# Discusión



## 1. Consideraciones previas

El estudio de pátinas aceleradas en acero patinable no ha sido hasta el momento abordado de manera sistemática. Tras conversar con escultores, arquitectos, conservadores y restauradores de museos, se ha constatado que es un tema de gran interés para la comunidad artística, ya que los tratamientos acelerados de patinado podrían afectar a la conservación del patrimonio metálico. Se ha considerado necesario abordar este estudio desde el enfoque de la ciencia e ingeniería de materiales, para así conocer los efectos que dichos tratamientos pudieran ocasionar en el desarrollo de las herrumbres, establecer criterios de evaluación científicos y llegar a establecer conclusiones sobre el uso de los tratamientos acelerados. Se pretende, de este modo, establecer un puente entre la comunidad científica y la comunidad artística que permita trabajar de manera cooperativa, en el que cada área aporte su conocimiento y experiencia.

En un estudio previo sobre el efecto de los diferentes acabados en la superficie del acero patinable realizado por Chiavari et al. [166], se realizaron ensayos acelerados en laboratorio simulando el ambiente costero de la ciudad de Rimini (noreste de Italia). Para ello, generaron una pátina artificial mediante la aplicación de HCl al 10%. Tras la finalización del ensayo, se observó que los aceros previamente patinados experimentaron una menor tasa de corrosión. No obstante, los autores apreciaron que la pátina era porosa y que, tal vez, sus propiedades protectoras no fueran duraderas a largo plazo. En un estudio posterior realizado por Ramírez et al. [110] se estudiaron diferentes pátinas formadas sobre acero patinable tras la aplicación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , HCl,  $\text{NaHSO}_3$  y un producto comercial, las herrumbres formadas se analizaron tras la aplicación de los tratamientos y se compararon con una herrumbre natural formada durante cinco años en la atmósfera de Madrid. En este estudio se concluyó que las pátinas formadas tras la aplicación de los tratamientos eran menos protectoras que la herrumbre natural tras cinco años de exposición atmosférica.

Debido a la falta de estudios en corrosión atmosférica, se ha considerado necesario realizar un estudio en condiciones naturales de exposición en detrimento de los ensayos acelerados ya que, aunque la obtención de datos es más lenta, los estudios en campo proporcionan datos reales y son el método más importante de investigación en corrosión atmosférica [1]. Puesto que el objetivo específico de la tesis es conocer el desarrollo de las herrumbres aceleradas con el tiempo, la discusión de los resultados obtenidos se ha realizado teniendo en cuenta esta evolución temporal, comparando los resultados atendiendo a los tiempos de exposición. Además, se ha utilizado en todos los casos la referencia de la herrumbre desarrollada de manera

natural como blanco. No obstante, es necesario remarcar que este es un estudio que continúa en el tiempo y del que se prevé obtener resultados a más largo plazo.

Idealmente, el tratamiento de patinado deseado sería aquel que lograra de manera rápida una pátina lo más protectora posible y de apariencia similar a la herrumbre natural. La mayor o menor corrosión producida de manera inicial (lo que hemos denominado tiempo 0) es, en este caso, un factor secundario, ya que el objetivo deseado sería alcanzar bajas tasas de corrosión en el menor tiempo de estabilización posible.

## 1.1. Consideraciones de las técnicas de análisis

Nos parece oportuno destacar las dificultades existentes que hemos encontrado a la hora de aplicar las técnicas más habituales de caracterización de herrumbre. Esta información no suele estar accesible, por lo que nos gustaría contribuir en sentido contrario.

### - Cuantificación de las fases mediante difracción de rayos X

La cuantificación en DRX no es una cuestión sencilla, especialmente si se tratan de muestras complejas, con varias fases presentes. Algunos de los problemas que se pueden encontrar en la cuantificación de muestras complejas son: solapamiento de señales o picos de diferentes fases, tamaños de cristal muy pequeño y la presencia de orientaciones preferenciales en la muestra. Tradicionalmente, las fases de la herrumbre se han cuantificado mediante el método RIR (*reference intensity ratios*). No obstante, las limitaciones de este método pueden solucionarse con el análisis Rietveld, ya que en el método Rietveld se emplean todas las reflexiones en el ajuste, pudiéndose realizar el análisis cuantitativo de todas las fases cristalinas presentes incluso cuando existen solapamiento de señales. Además, el método Rietveld permite también el cálculo de parámetros de interés como factores de escala, anchuras de pico y parámetros de celdilla unidad, así como la bondad del ajuste ( $\chi^2$ ).

No obstante, también existen dificultades en el ajuste por el método Rietveld. Uno de estos problemas es el solapamiento que existe entre la fase goetita y la espinela. La señal a  $41^\circ$  perteneciente a la espinela interfiere en el ajuste con la señal a  $42^\circ$  de la goetita (Figura 137). Además, existen dos problemas adicionales que dificultan el análisis de estas fases. Por un lado, el menor tamaño de cristal de la goetita, en torno a 6 y 9 nm, hace que sus señales en el difractograma sean anchas y poco definidas. Por otro lado, el bajo contenido de espinela en la herrumbre, en torno al 5%, conlleva que sus señales no sean muy intensas. No obstante, dado

que el método Rietveld emplea todas las reflexiones en el análisis, es posible llevar a cabo la separación entre ambas señales y, por tanto, la cuantificación de las fases goetita y espinela.

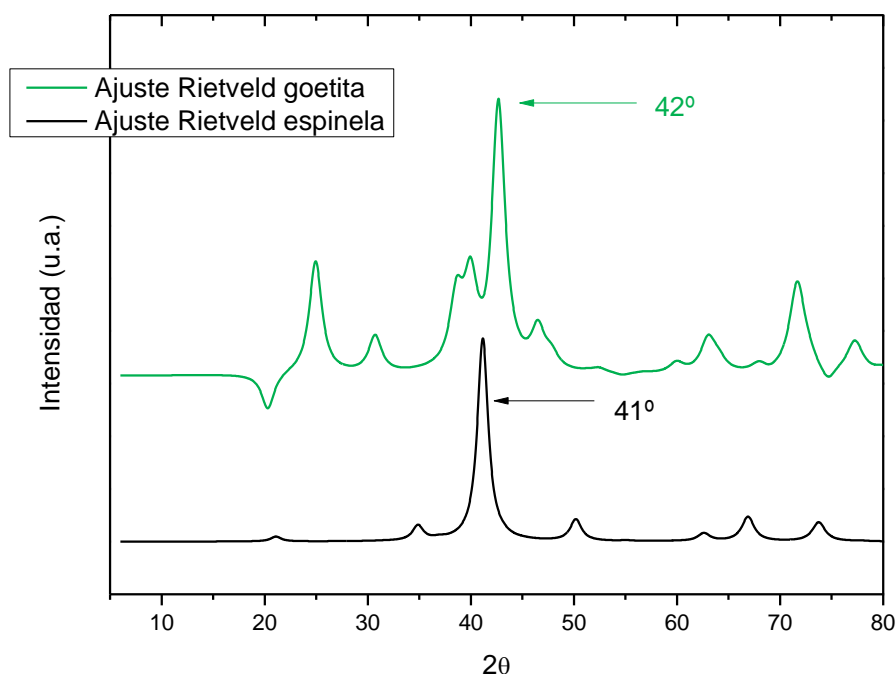


Figura 137. Difractogramas de las fases goetita y espinela ajustados por el método Rietveld con las señales a 42° y 41° respectivamente, las cuales pueden interferir en el ajuste

Otro problema encontrado ha sido en el ajuste de la lepidocrocita, ya que se ha observado en la primera reflexión (15°) un claro ensanchamiento del pico. Una posibilidad planteada es la coexistencia de dos tipos de lepidocrocita, con una ligera variación en el parámetro de red entre ambas. No obstante, esta hipótesis quedó descartada debido a que, como se ha indicado anteriormente, el refinamiento Rietveld emplea todas las reflexiones para el ajuste. Al introducir dos tipos de lepidocrocita en el análisis, y así justificar el ensanchamiento en el primer pico, el resto del difractograma no se ajustaba. Por ello, se consideró que únicamente había un tipo de lepidocrocita y que el ensanchamiento en el primer pico es debido posiblemente a factores instrumentales, los cuales pudieron ser corregidos en el ajuste.

La Figura 138 muestra el difractograma experimental de la herrumbre de  $\text{NaHSO}_3$  tras la aplicación del tratamiento acelerado, en la imagen se observa, además, el difractograma generado por el método de ajuste Rietveld y la diferencia entre ambos, la cual genera una señal residual a bajos ángulos.

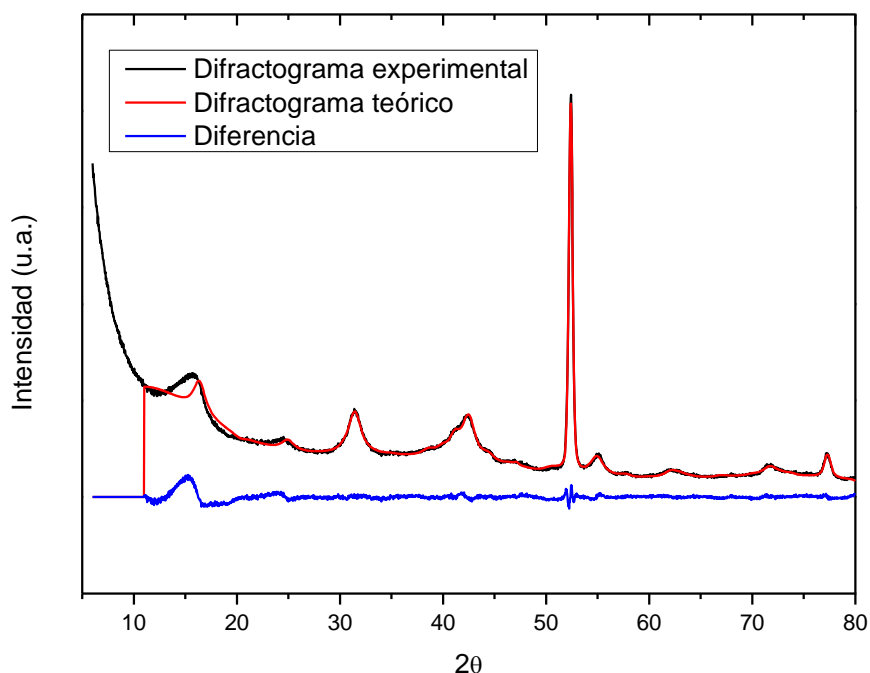


Figura 138. Difractograma experimental, difractograma generado tras el ajuste con el método Rietveld y señales residuales del ajuste de difracción de rayos X

Por último, se ha encontrado una dificultad adicional debido al tipo de muestra que se ha empleado. Una de las premisas de la difracción en polvo es que la muestra tiene que estar molida para que no se produzcan orientaciones preferenciales de los cristales de las diferentes fases, ya que deben estar orientados al azar. Sin embargo, en esta tesis se ha llevado a cabo el análisis de la herrumbre sin extraerla de la probeta, por lo que se pueden producir orientaciones preferenciales de ciertos planos debido al crecimiento columnar. Esto hace que los planos cristalográficos no estén orientados al azar, con lo que las intensidades relativas de las señales en el difractograma cambian respecto a las referencias de las bases de datos internacionales. Este efecto textura da lugar a importantes errores en la cuantificación empleando el método RIR. No obstante, puede ser corregido mediante el método Rietveld mediante parámetros de modelizado de la orientación preferencial. Sin embargo, introducir este parámetro conlleva grandes cambios en el ajuste del difractograma por lo que su utilización debe ser muy cuidadosa, especialmente si hay solapamientos con otras fases. Por ejemplo, se ha observado que, tras introducir el factor de textura para la goetita, la pequeña proporción de espinela era desechada en ocasiones por el ajuste. Además, debido al pequeño tamaño de cristal de la goetita, sus reflexiones son bastante anchas e introducir el parámetro de textura podría llevar a importantes



errores en su determinación. Por este motivo se decidió no utilizar el factor de textura en esta fase.

- **Asignación de señales en espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman posee la ventaja de ser una técnica muy rápida, de manejo fácil y que no requiere preparación de la muestra. Sin embargo, una desventaja importante es que no existen bases de datos para la asignación de fases, como ocurre en DRX. Esto genera cierta incertidumbre en la asignación de señales de algunas fases. Uno de estos ejemplos es el que se ha observado con la señal a intervalos de números de onda 214-217  $\text{cm}^{-1}$  asociada en algunos trabajos a la lepidocrocita. En la bibliografía ya se ha descrito que esta fase es producto de la degradación térmica de lepidocrocita en hematita, debido a una excesiva potencia del láser [117, 118], sin embargo, algunos autores tienden a describirla como una señal propia de la fase lepidocrocita [166, 167]. Además, hemos observado experimentalmente como la señal a 215  $\text{cm}^{-1}$  aparece debido al exceso de potencia del láser, lo que induce a la degradación térmica de la lepidocrocita a hematita. Este efecto es más acusado a medida que la cristalinidad de la fase lepidocrocita disminuye, como ocurre en las pátinas generadas durante el tratamiento inicial o tras cortos periodos de exposición atmosférica. La Figura 139 muestra espectros Raman de lepidocrocita con diferentes intensidades relativas de la señal a 215  $\text{cm}^{-1}$  que indican distintos estadios del proceso de degradación térmica a consecuencia de la potencia del láser. Los espectros 1, 2 y 3 están realizados sobre pátinas aceleradas después de 3 meses de exposición atmosférica, en todos ellos se ha utilizado la misma potencia del láser, sin embargo, la degradación térmica que sufren es diferente según el grado de cristalización de la lepidocrocita. Por otro lado, el espectro 4 está realizado sobre una pátina acelerada tras 24 meses de exposición, en este caso, la mayor potencia del láser utilizado ha supuesto la degradación térmica de la fase lepidocrocita para formar hematita, tal y como se aprecia en el perfil del espectro.

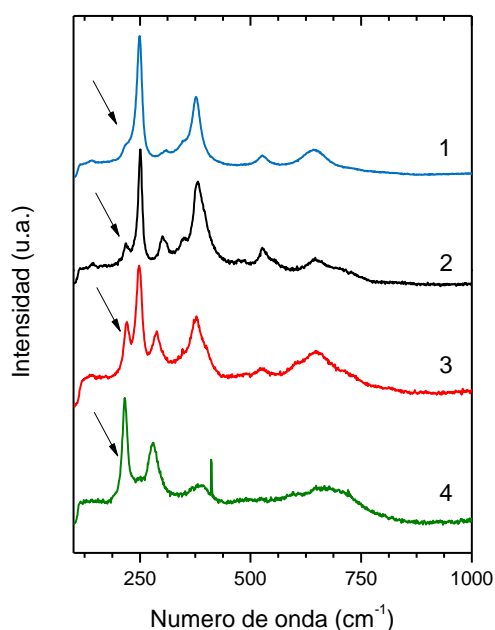


Figura 139. Espectros Raman de lepidocrocita y seguimiento del proceso de degradación térmica con la señal a  $215\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la hematita. Espectros 1, 2 y 3 de pátinas aceleradas después de 3 meses de exposición atmosférica, mismas condiciones de medida. Espectro 4 de pátina acelerada tras 24 meses de exposición, mayor potencia del láser en el análisis

La situación contraria se da en la identificación de la fase akaganeita, es decir, señales propias de esta fase que no siempre son asignadas a ella. Tras una extensa revisión bibliográfica, la señal a  $140\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la akaganeita (Figura 140) apenas es asignada en escasos trabajos [122, 168, 169]. Algo similar ocurre a la señal a  $414\text{ cm}^{-1}$  (Figura 140), que suele estar descrita como hombro de la señal a  $390\text{ cm}^{-1}$  excepto en un trabajo [73], en el que se describe como señal propia de la akaganeita. En los espectros obtenidos en la presente tesis, ambas señales presentan gran intensidad, quizás debido a la elevada concentración de iones cloruro, algo que no es tan común en condiciones atmosféricas naturales.

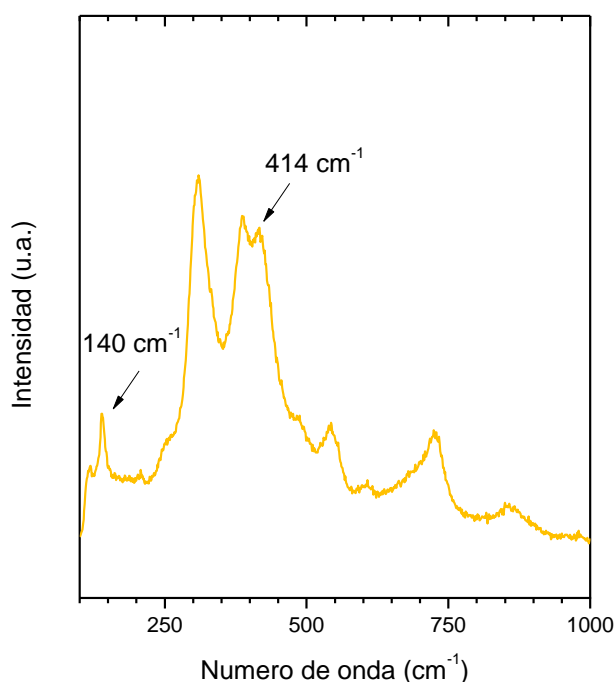


Figura 140. Espectro Raman de la fase akaganeita de la herrumbre de  $\text{FeCl}_3$  tras 6 meses de exposición en la atmósfera de Madrid. Señales indicadas a  $140$  y  $414\text{ cm}^{-1}$  con escasa descripción en la bibliografía

## 2. Comparación de las herrumbres a distintos tiempos de exposición

### 2.1. Comparación de las herrumbres tras el tratamiento inicial (0 meses)

Los tratamientos de patinado artificial correspondientes al  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  han sido clasificados como de baja agresividad dado que ocasionan escasa corrosión sobre el acero patinable, con pérdidas de espesor del acero de  $0.7$  y  $0.89\text{ }\mu\text{m}$  respectivamente. Visualmente se observa que la superficie del acero patinable apenas se altera y los colores generados tras el tratamiento son muy diferentes respecto al resto de pátinas. Los productos de corrosión son escasos y no recubren completamente la superficie del acero, tan solo se encuentran en algunas zonas puntuales asociadas a la acumulación de agua. La herrumbre de estas zonas ha sido caracterizada composicionalmente mediante espectroscopía Raman como lepidocrocita y ferrihidrita. Sin embargo, mediante difracción de rayos X se ha identificado únicamente la fase espinela, debido probablemente a restos de la capa de calamina que no fueron completamente

eliminados durante el proceso de limpieza de chorreado con arena. Tal y como se apuntó durante los ensayos de EIS, estas herrumbres incumplían el criterio de estabilidad durante la medida ya que se parecía producirse una reacción electroquímica. En la Figura 141 se muestra una imagen compuesta de las pátinas iniciales tras la aplicación de los tratamientos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . En ellas se indica la composición de las fases obtenida por espectroscopía Raman, el color y su espesor relativo.

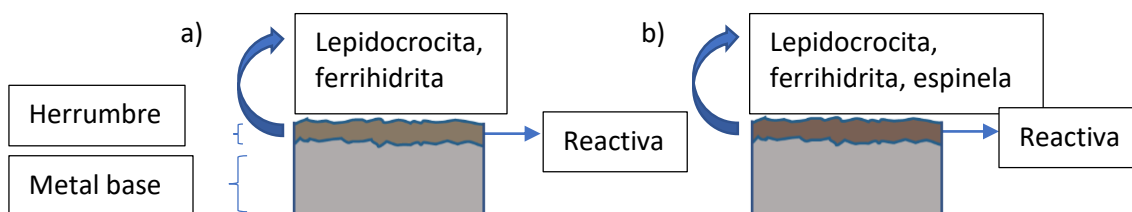


Figura 141. Imagen compuesta de la sección transversal de las pátinas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado de a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  y b)  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Los tratamientos de patinado artificial correspondientes al  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NaHSO}_3$  han sido clasificados como de agresividad media debido al grado de corrosión ocasionado sobre el acero patinable, con pérdidas de espesor de 2.4, 3.3 y 2.81  $\mu\text{m}$  respectivamente. La composición de las pátinas es semejante, dado que en todas ellas se ha identificado goetita, ferrihidrita y lepidocrocita, aunque destaca la abundante cantidad de goetita cuantificada en la pátina de  $\text{HNO}_3$ . La combinación de los resultados obtenidos con las técnicas de DRX y espectroscopía Raman aplicada en superficie permiten conocer las fases presentes en el volumen de la pátina y en su superficie. Estos resultados, combinados con el mapeo de la sección transversal, proporcionan información de la distribución de las fases en el conjunto de la pátina.

La pátina generada tras el tratamiento de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es compacta y de bajo espesor. Además, presenta gran cantidad de lepidocrocita, localizada principalmente en la parte externa de la pátina. Por otro lado, la pátina del tratamiento de  $\text{HNO}_3$  es de mayor espesor y contiene poros y grietas. Por último, el tratamiento de  $\text{NaHSO}_3$  genera pátinas de espesor similar a la pátina de  $\text{HNO}_3$  e igualmente porosa y con presencia de grietas. Su composición es fundamentalmente lepidocrocita localizada mayoritariamente en la parte externa de la pátina. Adicionalmente, la resistencia eléctrica obtenida por EIS de la pátina generada por los tratamientos de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NaHSO}_3$  era muy baja, mientras que la de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  era algo mayor. La Figura 142 muestra la imagen compuesta de la sección transversal de las herrumbres generadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NaHSO}_3$  en la que se indica el espesor relativo de cada pátina, los colores, la composición mayoritaria por DRX y las características resistivas de cada pátina para los tres tratamientos.

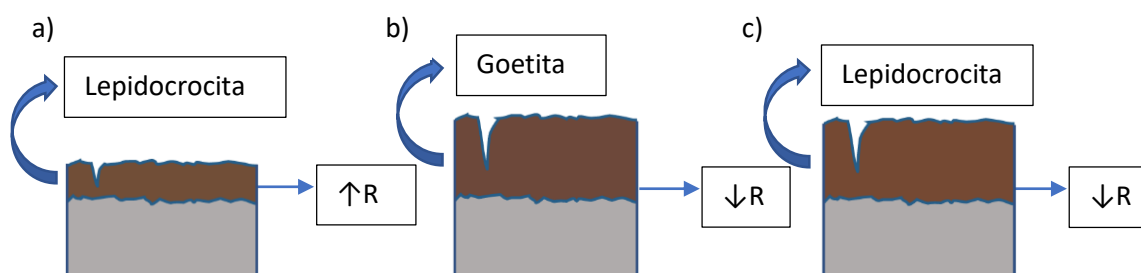


Figura 142. Imagen compuesta de la sección transversal de las patinas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado de a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , b)  $\text{HNO}_3$  y c)  $\text{NaHSO}_3$

Inicialmente, los tratamientos más agresivos para el acero patinable son el de  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HCl}$ . Los tratamientos con cloruros,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$ , generan patinas con gran cantidad de akaganeita que se distribuye por toda la herrumbre. La patina de  $\text{FeCl}_3$  tiene mayor espesor respecto a las demás herrumbres y, tal y como se aprecia en la imagen de la sección transversal (Figura 35), es bastante compacta. Por otro lado, la patina de  $\text{HNO}_3$  es de menor espesor y presenta grietas. La patina generada por el tratamiento de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , al igual que el otro tratamiento con nitratos ( $\text{HNO}_3$ ), presenta gran cantidad de goetita principalmente en la zona interna de la herrumbre, no obstante, también se localiza en menor medida en la parte externa de la herrumbre; esta patina es compacta y parece adherente. La impedancia de las patinas generadas por los tratamientos de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HCl}$  era muy baja, mientras que la de  $\text{FeCl}_3$  es algo mayor. La Figura 143 muestra la imagen construida de la sección transversal de las patinas generadas con los tratamientos de  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HCl}$ , indicando el espesor relativo de cada patina, su color, la fase mayoritaria identificada y las propiedades resistivas de la herrumbre.

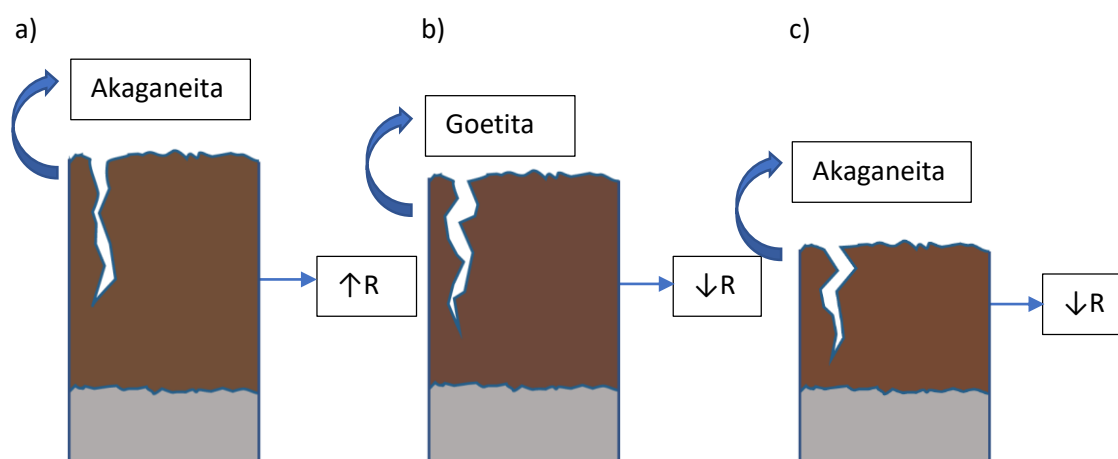


Figura 143. Imagen construida de la sección transversal de las patinas generadas tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado de a)  $\text{FeCl}_3$ , b)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y c)  $\text{HCl}$

## 2.2. Comparación de las herrumbres tras 12 meses de exposición atmosférica

Tras aplicar los tratamientos iniciales de patinado y exponer las respectivas pátinas durante 12 meses a la atmósfera de Madrid, se han agrupado los tratamientos en función de la tasa de corrosión global experimentada por el acero patinable. El primer grupo lo componen la herrumbre natural, es decir, aquella formada sobre acero patinable sin tratamiento previo, y las pátinas de los tratamientos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . La tasa de corrosión del acero patinable para este grupo, expresada como pérdida de espesor, es similar y está en torno a  $5.5 \mu\text{m}$ . Los colores de la herrumbre, el espesor, la composición y la morfología superficial son también muy similares entre ellas.

Por otro lado, en la sección transversal de la herrumbre natural se observa que la fase ferrihidrita se encuentra en contacto directo con el metal base, mientras que en los tratamientos acelerados de patinado es la goetita la que parece localizarse en esta zona. Los resultados obtenidos mediante la técnica de EIS indican que las herrumbres son igualmente resistivas en los tres casos, tanto en la herrumbre natural como en las pátinas aceleradas. Sin embargo, la admitancia en la CPE1 de la pátina de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presenta valores algo superiores respecto a la herrumbre natural y a la pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . La Figura 144 muestra la imagen compuesta de la sección transversal de las tres herrumbres, en la que se comparan espesores relativos de las pátinas, colores, fase mayoritaria identificada por DRX y características de admitancia.

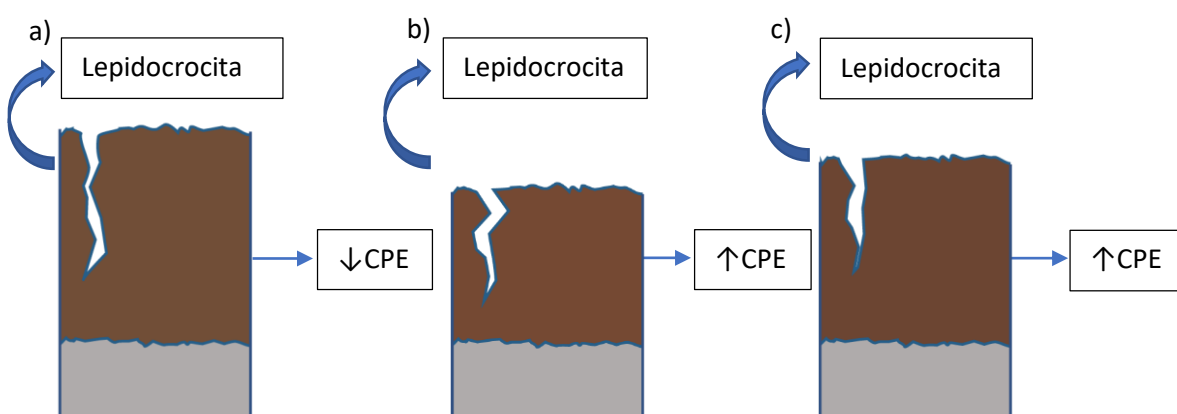


Figura 144. Imagen compuesta de la sección transversal de las herrumbres tras 12 meses de exposición atmosférica para los casos de a) herrumbre natural, b) pátina de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y c) pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Los tratamientos con sales,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , fueron los más agresivos para el acero patinable desde su aplicación inicial. Después de 12 meses de exposición atmosférica, el acero experimenta también la mayor pérdida de espesor por corrosión en comparación con el resto

de tratamientos, es decir, aproximadamente 12  $\mu\text{m}$ . Después de 12 meses de exposición atmosférica, la pátina con el tratamiento inicial de  $\text{FeCl}_3$  sigue estando compuesta mayoritariamente por akaganeita, la cual se distribuye por toda la herrumbre. En cuanto al tratamiento de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , la herrumbre está compuesta mayoritariamente por goetita, la cual se localiza preferencialmente en la parte intermedia de la herrumbre. Las propiedades electroquímicas de las herrumbres son también distintas: de acuerdo al circuito de ajuste utilizado para las pátinas aceleradas (ver Figura 113) la resistencia  $R_1$  es bastante mayor para la herrumbre de  $\text{FeCl}_3$  y la admitancia  $\text{CPE}_1$  es ligeramente menor en la herrumbre de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , lo que indica que el primer par  $R/\text{CPE}$  para el  $\text{FeCl}_3$  tiene un comportamiento más resistivo, mientras que el de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  es más capacitivo. La Figura 145 muestra la imagen esquemática de la sección transversal de las herrumbres generadas inicialmente con  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y tras 12 meses de exposición atmosférica, en la imagen se muestran los espesores relativos de cada una de ellas, sus colores, la fase mayoritaria de la herrumbre y las características eléctricas de la misma.

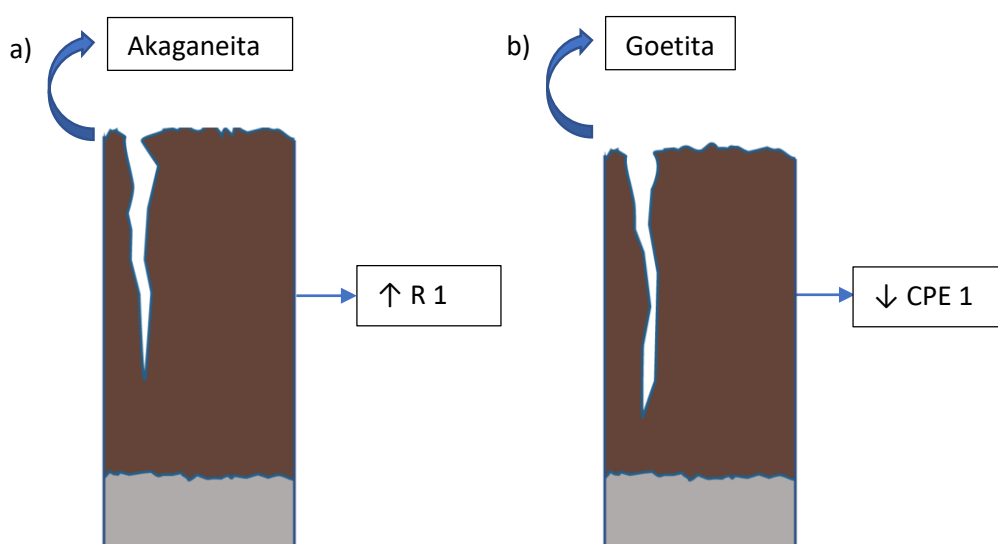


Figura 145. Imagen esquemática de la sección transversal de las herrumbres tras 12 meses de exposición atmosférica de las herrumbres inicialmente generadas con a)  $\text{FeCl}_3$  y b)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

La pérdida de espesor del acero tras 12 meses de exposición atmosférica en las pátinas generadas con  $\text{HCl}$  y  $\text{NaHSO}_3$  es similar en ambas, algo superiores a 9.5  $\mu\text{m}$ . En las dos herrumbres la fase mayoritaria cuantificada por DRX es la lepidocrocita, no obstante, la presencia de akaganeita en la herrumbre del acero patinable tratado con  $\text{HCl}$  no es despreciable. Los análisis de la sección transversal revelan que en las dos herrumbres la lepidocrocita se localiza en la parte externa, mientras que la ferrihidrita se encuentra en la parte interna de la herrumbre, es decir, en contacto con el metal base. La diferencia principal se aprecia en la parte

intermedia de la herrumbre, estando compuesta por akaganeita para el tratamiento con HCl y por goetita en el tratamiento de  $\text{NaHSO}_3$ . Las propiedades electroquímicas de ambas herrumbres son muy similares, los resultados obtenidos por EIS indican que la herrumbre de HCl es algo más resistiva que la de  $\text{NaHSO}_3$ , ya que el valor de  $R_2$  es menor en esta última. La Figura 146 muestra la imagen esquemática de la sección transversal de ambas herrumbres, en la que se indica el espesor relativo de ambas, su color, la fase mayoritaria identificada y las características eléctricas de cada una de ellas.

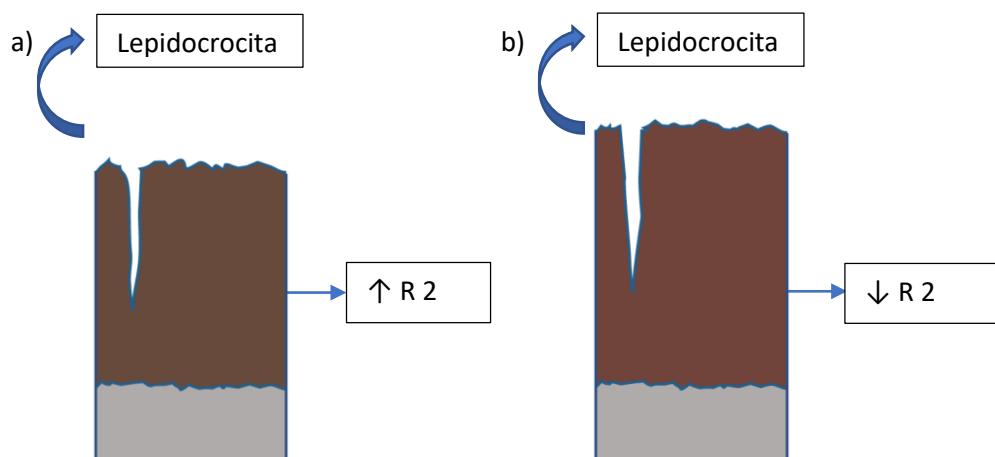


Figura 146. Imagen compuesta de la sección transversal de las herrumbres tras 12 meses de exposición atmosférica indicando sus características. Herrumbres generadas por los tratamientos de a) HCl y b)  $\text{NaHSO}_3$

Por último, tras 12 meses de exposición atmosférica, las herrumbres generadas por los tratamientos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$  ocasionan pérdidas del acero patinable similares, esta pérdida expresada en espesor es ligeramente superior a  $8\text{ }\mu\text{m}$  para ambas. En las dos herrumbres la fase mayoritaria cuantificada por DRX es la lepidocrocita, no obstante, en la herrumbre de acero patinable con el tratamiento de  $\text{HNO}_3$  existe un contenido superior en goetita. En los análisis de la sección transversal se observa que en ambos casos la lepidocrocita se localiza en la parte externa de la herrumbre, aunque en la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  parece haber más goetita en contacto con el metal base mientras que en la pátina de  $\text{HNO}_3$  es la ferrihidrita la que está en contacto con el metal base. El comportamiento electroquímico de las herrumbres observado con los resultados de EIS indica que la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  presenta valores de admitancia (CPE 1 y 2) menores, y valores de resistencia ( $R_1$  y  $R_2$ ) mayores respecto a la pátina de  $\text{NaHSO}_3$ . La Figura 147 muestra la imagen esquemática de ambas herrumbres en su sección transversal indicando espesores relativos, colores, fase mayoritaria de la herrumbre y características electroquímicas de las mismas.



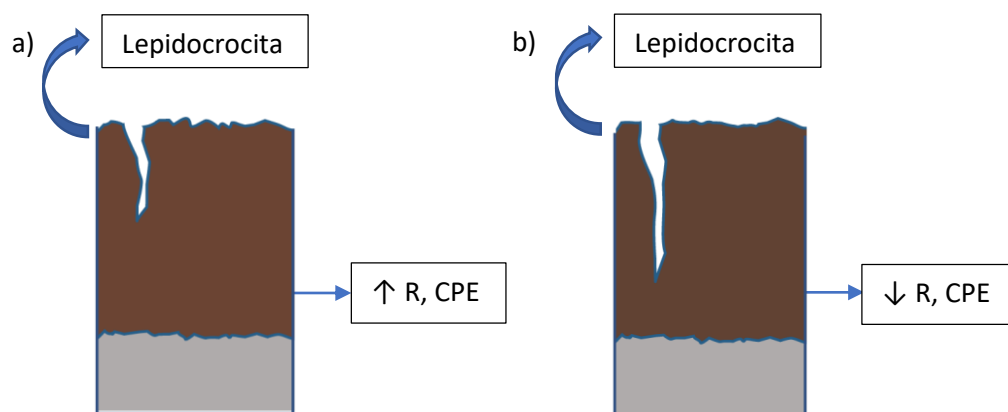


Figura 147. Imagen compuesta de la sección transversal de las herrumbres aceleradas tras 12 meses de exposición atmosférica. Herrumbres inicialmente generadas con a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y b)  $\text{HNO}_3$

### 2.3. Comparación de las herrumbres tras 24 meses de exposición atmosférica

A pesar de que las pátinas aceleradas y la herrumbre natural no han podido ser caracterizadas completamente después de 24 meses de exposición atmosférica, se ha hecho una comparativa entre ellas con los datos de caracterización disponibles, es decir, color y espesor de la herrumbre, análisis de espectroscopía Raman en superficie, cuantificación por DRX y tasa de corrosión. En las figuras de las herrumbres presentadas a continuación no se ha incluido la presencia de grietas ya que, aunque se presupone que están presentes, no se ha realizado una observación de la superficie por SEM o de la sección transversal con el microscopio óptico, a diferencia de los casos anteriores.

Según los datos de la tasa de corrosión experimentada tras 24 meses de exposición atmosférica, el primer grupo lo componen las pátinas de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , ya que son los tratamientos que mayor pérdida de espesor experimentan (13.5 y 12.2  $\mu\text{m}$  respectivamente). En el caso de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  la fase mayoritaria en la herrumbre cuantificada por DRX es akaganeita, mientras que en la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  es la goetita. La Figura 148 muestra los espesores relativos de cada pátina, sus correspondientes colores y las fases mayoritarias.

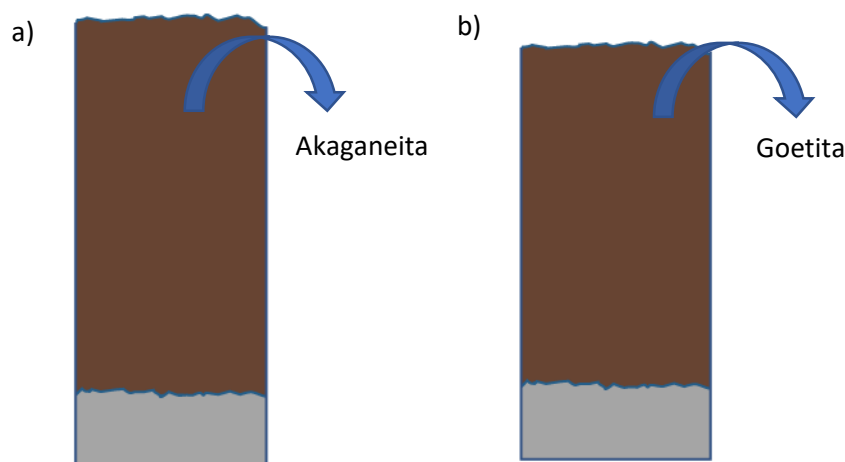


Figura 148. Imagen compuesta de la sección transversal de las pátinas aceleradas tras 24 meses de exposición atmosférica. Herrumbres inicialmente generadas con a)  $\text{FeCl}_3$  y b)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

El segundo grupo es el formado por las pátinas de  $\text{HCl}$  y  $\text{NaHSO}_3$ , con una pérdida de espesor después de 24 meses de exposición atmosférica de 10.4 y 11.5  $\mu\text{m}$  respectivamente. En ambas pátinas la fase mayoritaria cuantificada por DRX es lepidocrocita, esta misma fase es la que se ha identificado por espectroscopía Raman en superficie. Sin embargo, la pátina de  $\text{HCl}$  presenta una cantidad de akaganeita importante, la cual se formó por la aplicación del tratamiento acelerado inicial. La Figura 149 muestra las características de ambas herrumbres en espesor, color y fase mayoritaria.

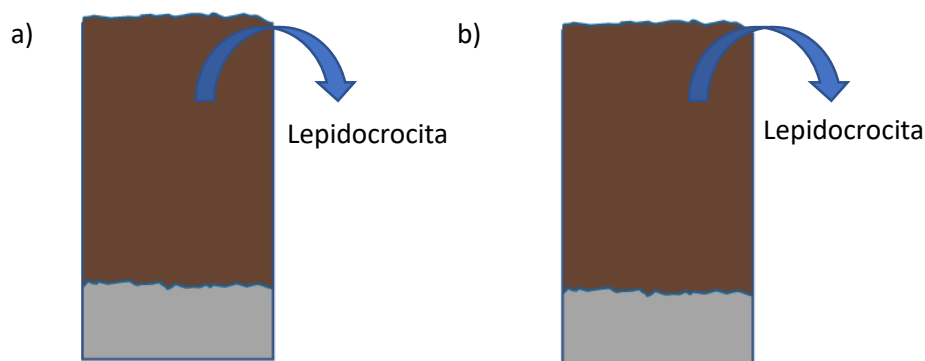


Figura 149. Imagen compuesta de la sección transversal de las pátinas aceleradas tras 24 meses de exposición atmosférica. Herrumbres inicialmente generadas con a)  $\text{HCl}$  y b)  $\text{NaHSO}_3$

El tercer grupo lo componen las pátinas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ , con una pérdida de espesor tras 24 meses de exposición atmosférica de 8.8 y 9.8  $\mu\text{m}$  respectivamente. En ambas pátinas la fase identificada por espectroscopía Raman es lepidocrocita, y es la fase mayoritaria identificada por DRX. Sin embargo, la pátina de  $\text{HNO}_3$  mantiene un contenido en goetita algo superior respecto a la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , debido probablemente a la aplicación inicial del tratamiento. La Figura 150 muestra las características de ambas pátinas en color, espesor y fase mayoritaria.

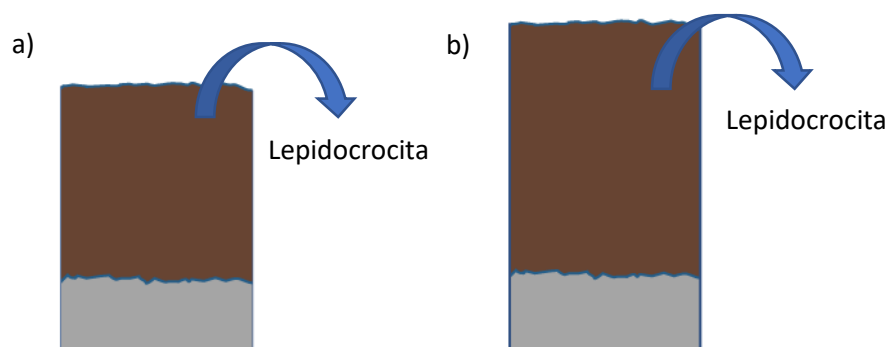


Figura 150. Imagen compuesta de la sección transversal de las pátinas aceleradas tras 24 meses de exposición atmosférica. Herrumbres inicialmente generadas con a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y b)  $\text{HNO}_3$

Por último, las pátinas aceleradas que mayor similitud tienen con la herrumbre natural en cuanto a tasa de corrosión son las de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , con pérdidas de espesor tras 24 meses de exposición atmosférica de 7.8, 8.1 y 8.3  $\mu\text{m}$  respectivamente. En todas las herrumbres, la fase identificada por espectroscopía Raman es lepidocrocita, esta fase además es la mayoritaria en todos los casos, y su cuantificación también es muy similar. La Figura 151 muestra las características de las tres herrumbres de este grupo en cuanto a color, espesor y fase mayoritaria cuantificada.

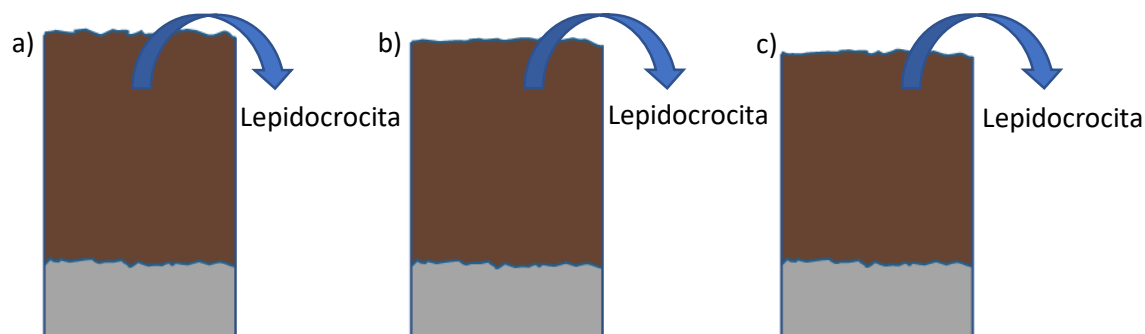


Figura 151. Imagen compuesta de la sección transversal de las herrumbres tras 24 meses de exposición atmosférica a) herrumbre natural, b) pátina de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y c) pátina de  $\text{CH}_3\text{COOH}$

### 3. Características estéticas de la herrumbre

Puesto que una de las especificaciones del uso de acero patinable en escultura es la estética del material, se ha seguido la evolución del color de la herrumbre durante los 24 meses de exposición atmosférica. En primer lugar, se ha analizado la evolución de los parámetros  $L^*a^*b^*$  en la herrumbre natural. Como se muestra en la Figura 152, existe una variación cromática durante la exposición atmosférica: de 3 a 6 meses de exposición la variación cromática se produce en el parámetro  $a^*$  (componente rojo-verde), ya que el parámetro  $b^*$  (componente amarillo-azul) apenas varía; tras 12 meses de exposición los valores de  $a^*$  y  $b^*$  disminuyen hacia

tonos más apagados; estos valores son muy similares a los obtenidos después de 24 meses de exposición. La luminosidad de la herrumbre es muy semejante independientemente del tiempo de exposición, únicamente tras 6 meses de exposición se produce un descenso de  $L^*$  que, sin embargo, vuelve a recuperar el valor de partida tras 12 meses de exposición atmosférica.

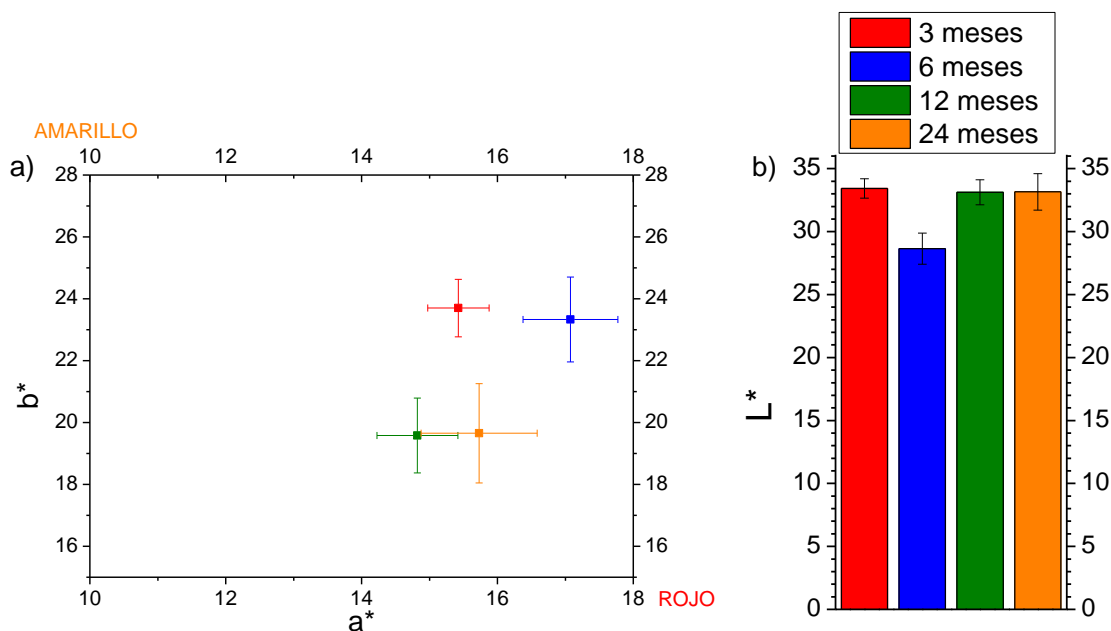


Figura 152. Evolución del color de la herrumbre natural formada sobre acero patinable durante 24 meses de exposición en la atmósfera de Madrid. a) Valores cromáticos  $a^*$  y  $b^*$  y b) valores de luminosidad  $L^*$

Para conocer la evolución del color originado por los tratamientos acelerados respecto a la herrumbre natural, se ha estudiado la variación de  $\Delta E$  con el tiempo de exposición, la cual a su vez indica las diferencias entre dos colores según la fórmula (27).

Se ha calculado el valor de  $\Delta E$  entre la herrumbre natural y las herrumbres generadas por los distintos tratamientos acelerados de patinado y así observar las diferencias entre ellas. El cálculo de  $\Delta E$  corresponde a los análisis de color realizados a los tiempos de exposición atmosférica de 0, 3, 6, 12 y 24 meses. La Figura 153 muestra el valor de  $\Delta E$  entre la herrumbre natural y cada una de las pátinas aceleradas para los distintos tiempos de exposición, además, la línea de puntos indica el valor de  $\Delta E = 1$ , el cual es el límite a partir del cual dos colores son diferenciables al ojo humano [142].

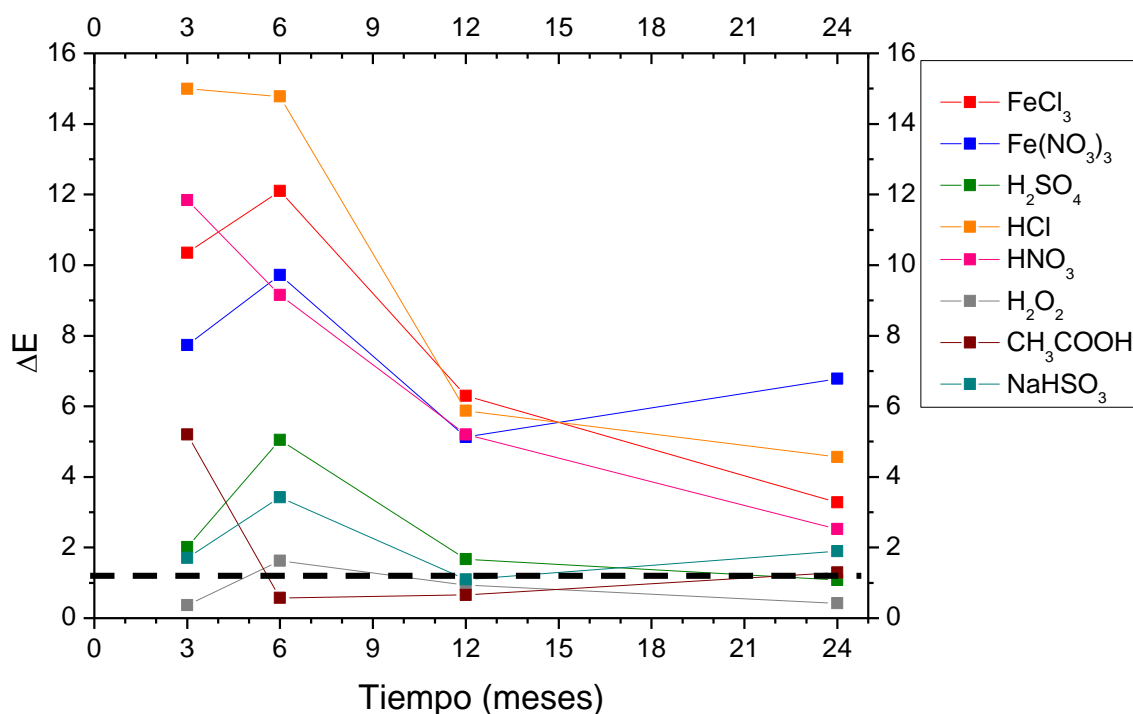


Figura 153. Evolución del valor de  $\Delta E$  con el tiempo entre la herrumbre natural y las pátinas aceleradas durante los 24 meses de exposición en la atmósfera de Madrid; la línea de puntos indica el valor de  $\Delta E$  a partir del cual las diferencias de color son apreciables al ojo humano

Tras dos años de exposición atmosférica, las pátinas con color más semejante a la herrumbre natural, es decir, valores de  $\Delta E$  menores, son las correspondientes a los tratamientos iniciales de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Durante los 6 primeros meses, las herrumbres sufren cambios drásticos de color que, sin embargo, se atenúan progresivamente hasta los 12 meses de exposición atmosférica. El color de las pátinas asociadas a los diferentes tratamientos va aproximándose durante la exposición atmosférica al de la herrumbre natural. Tan solo existe la excepción de la pátina del tratamiento de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , la cual experimenta un descenso de los valores de  $a^*$  y  $b^*$ , lo que produce un aumento de  $\Delta E$ .

Por otro lado, si se calcula el valor de  $\Delta E$  entre las pátinas de los distintos tratamientos de patinado acelerado después de 24 meses de exposición, es notable la similitud de los colores de las herrumbres generadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\Delta E = 0.67$ ) y el parecido de las herrumbres de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HNO}_3$  ( $\Delta E = 0.77$ ).

Atendiendo a las diferencias de color calculadas con la fórmula de  $\Delta E$ , se ha realizado una clasificación de las pátinas aceleradas (Tabla 67) después de distintos tiempos de exposición según su similitud con la herrumbre natural.

Tabla 67. Clasificación de las pátinas aceleradas a distintos tiempos de exposición atmosférica en función de su similitud en color con la herrumbre natural a los mismos tiempos de exposición

	3 meses	6 meses	12 meses	24 meses
<b>Indistinguibles (<math>\Delta E \leq 1</math>)</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Similares (<math>1 &lt; \Delta E \leq 3</math>)</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaHSO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaHSO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH, NaHSO <sub>3</sub>
<b>Diferenciables (<math>3 &lt; \Delta E \leq 5</math>)</b>		NaHSO <sub>3</sub>		FeCl <sub>3</sub> , HCl
<b>Diferentes (<math>5 &lt; \Delta E</math>)</b>	FeCl <sub>3</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , HCl, HNO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH	FeCl <sub>3</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, HNO <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , HCl, HNO <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

En la Tabla 67 se observa cómo con el paso del tiempo la apariencia de las diferentes pátinas converge hacia el color de la herrumbre natural. La pátina inicialmente formada por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es, en todos los tiempos, indistinguible a la herrumbre natural, ya que desde el inicio de la exposición atmosférica la capa de productos de corrosión apenas cubría al acero patinable, con lo que la evolución de ambas herrumbres ha sido muy similar. En el caso contrario, la pátina de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tiene un color muy diferente de la herrumbre natural a todos los tiempos, aunque si bien es cierto, el valor de  $\Delta E$  va disminuyendo, con lo que puede que esta diferencia de color se atenúe a tiempos de exposición atmosférica mayores. Las demás pátinas tienen una diferencia de color  $\Delta E$  respecto a la herrumbre natural variable con el tiempo de exposición, aunque como se comentaba anteriormente, todas ellas experimentan un descenso de  $\Delta E$  con el paso del tiempo.

Los análisis de color no son habituales en los estudios de corrosión de acero patinable, ya que no es una información necesaria desde un punto de vista ingenieril. Suelen utilizarse frecuentemente en la evaluación de recubrimientos para conocer la degradación de los mismos. En la bibliografía únicamente se ha encontrado un estudio realizado por Dauksys et al. [170] en el que realizaban variaciones cíclicas de la temperatura desde -20 a +20°C en 24 horas y en distintos ambientes (agua, 3% NaCl y 3% NaSO<sub>4</sub>). Todos los resultados del estudio de Dauksys muestran valores similares a los de las herrumbres expuestas a la atmósfera de Madrid: valores cromáticos de a\* y b\* positivos indicando tonos anaranjados, y valores de L\* bajos que muestran colores oscuros con tonos que viran al marrón. Sin embargo, los valores de los parámetros L\*a\*b\* del estudio de Dauksys et al. son en general menores respecto a los valores obtenidos en el presente estudio, con lo que se pone en evidencia que, a pesar de que los tonos son

similares, existe una gran variabilidad cromática de las herrumbres en función del ambiente de exposición.

## 4. Tasa de corrosión

Inicialmente, los tratamientos de patinado, al formar las respectivas pátinas, ocasionan una corrosión que es previa a la posterior exposición atmosférica del acero patinable. Lo ideal sería que, durante la exposición atmosférica, la corrosión del acero apenas aumentase respecto a la corrosión inicial generada por el tratamiento de patinado. Esto indicaría un buen efecto barrera de las pátinas aceleradas, lo que compensaría el efecto corrosivo inicial del tratamiento de patinado. La Figura 154 muestra la corrosión experimentada por el acero patinable debido a la aplicación inicial de los tratamientos de patinado ( $t = 0$ ), así como la corrosión acumulada durante los 24 meses de exposición atmosférica. La corrosión ha sido calculada como pérdida de espesor de acero y se ha utilizado como referencia acero patinable sin tratamiento de patinado, cuya herrumbre es referida como natural.

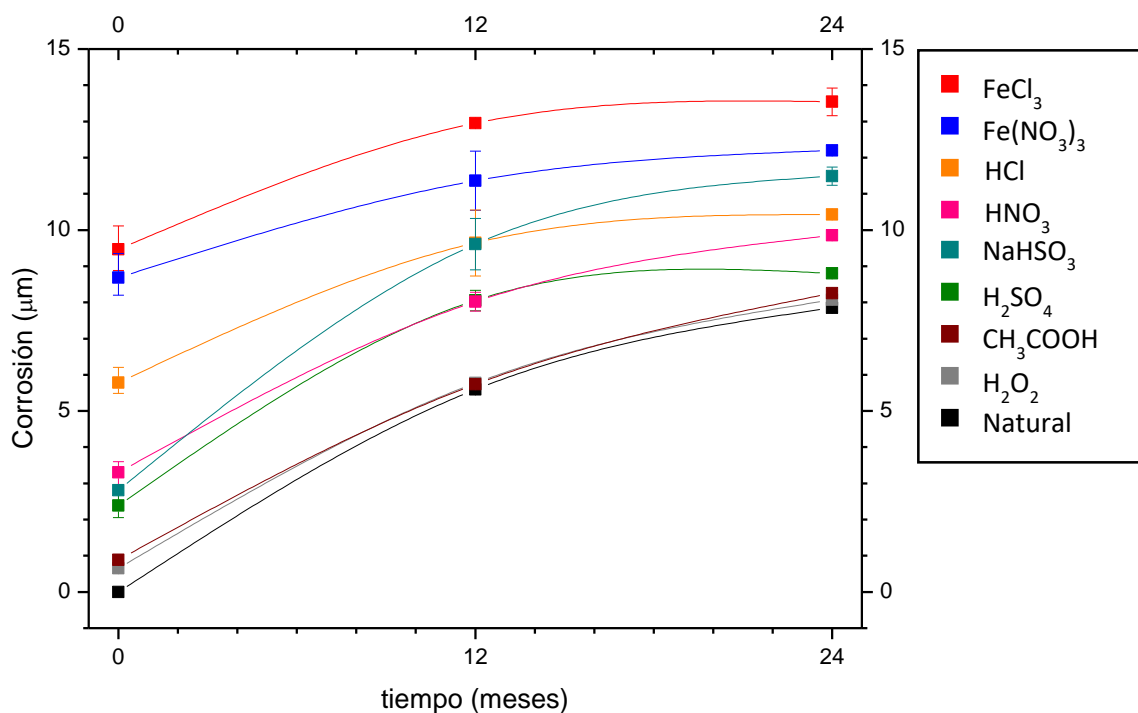


Figura 154. Corrosión atmosférica de los aceros patinables con tratamientos acelerados de patinado y del acero expuesto sin tratamientos previos (herrumbre natural) durante 24 meses de exposición en la atmósfera de Madrid

En la Figura 154 se observa la gran corrosión inicial experimentada en las herrumbres de  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HCl}$ , es decir, aquellos tratamientos que han ocasionado la mayor pérdida inicial de espesor de acero ( $t = 0$ ). Por otro lado, las pátinas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  han experimentado inicialmente una corrosión muy baja, mientras que las pátinas de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  experimentan una corrosión inicial intermedia entre los tratamientos más agresivos y los menos agresivos. En la Figura 154 también se aprecia cómo los tratamientos de patinado inicialmente más corrosivos,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , son en los que menos ha aumentado la corrosión del acero durante la exposición atmosférica. Una mejor manera de observarlo es sustrayendo la corrosión de los tratamientos iniciales de patinado de la posterior corrosión atmosférica. La Figura 155 muestra, exclusivamente, la corrosión atmosférica del acero una vez eliminada la contribución de los tratamientos iniciales de patinado.

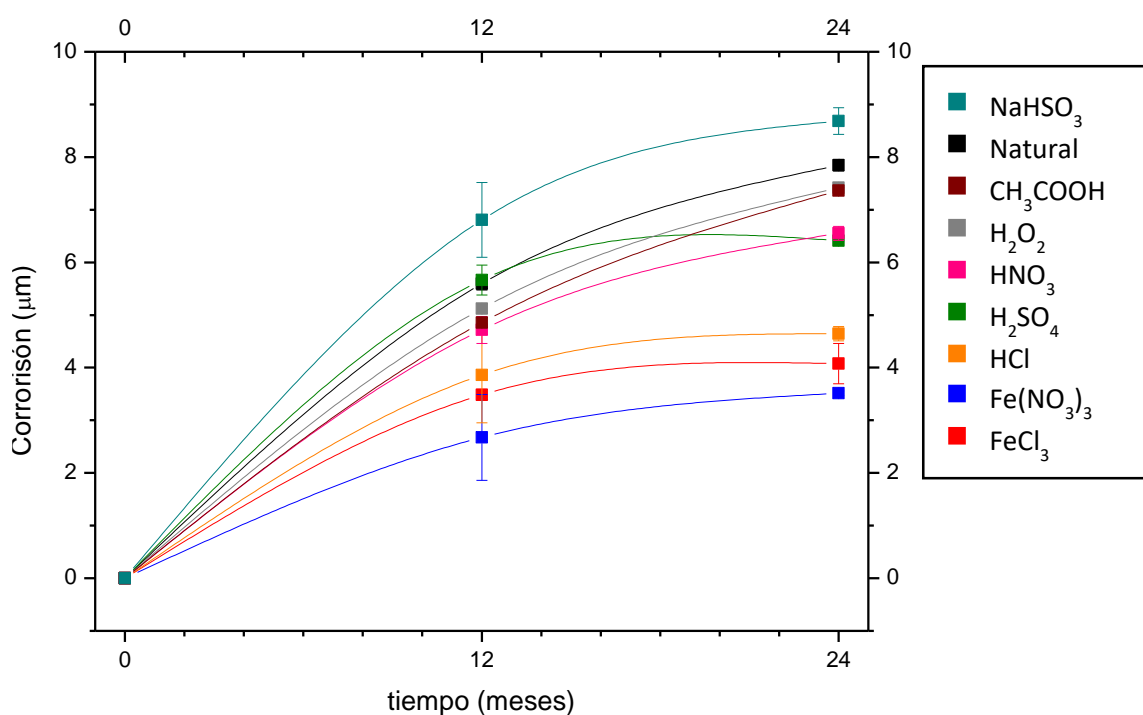


Figura 155. Corrosión atmosférica de acero patinable expuesto durante 24 meses a la atmósfera de Madrid experimentada con posterioridad a los tratamientos iniciales de patinado

En la Figura 155 se aprecia que, en la mayoría de los casos, las pátinas generadas inicialmente dificultan la corrosión atmosférica posterior, especialmente en la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en la que la tasa de corrosión se atenúa notablemente de los 12 a los 24 meses de exposición atmosférica. Tan solo el acero patinado inicialmente con  $\text{NaHSO}_3$  ha experimentado una corrosión atmosférica superior respecto al acero desnudo después de 24 meses de exposición a la atmósfera de Madrid; como se comentará más adelante, esto puede deberse al posible



desprendimiento de la herrumbre o a las malas características electroquímicas de esta pátina. En general, las bajas tasas de corrosión de las pátinas aceleradas respecto a la herrumbre natural indican una relativa habilidad protectora de estas, debido fundamentalmente a un efecto barrera respecto al medio corrosivo. Inicialmente, determinados productos de corrosión generados durante el tratamiento de patinado podrían actuar como reactivos catódicos e incrementar la velocidad de corrosión, como es el caso de la akaganeita. No obstante, después de 24 meses de exposición atmosférica, no se ha observado este hecho ni tan siquiera en el acero patinado con  $\text{FeCl}_3$ . Aunque no se descarta la reducción electroquímica de la akaganeita existente en la pátina, de acuerdo a los resultados obtenidos en el ensayo de exposición atmosférica, parece predominar el efecto barrera de la pátina generada durante el tratamiento.

Estudios previos de exposición atmosférica indican que la tasa de corrosión del acero patinable ASTM A-242 tras tres años de exposición en la misma atmósfera que este estudio [10] presenta valores inferiores a  $5\text{--}6\text{ }\mu\text{m/año}$ , lo que permite exponer el acero sin necesidad de pintar [4, 10]. Para que la herrumbre del acero patinable desarrolle las características protectoras depende principalmente de los parámetros climáticos y de contaminación en el que esté expuesto [70]. En otros ambientes, como puede ser el industrial o el marino, tras cinco años de exposición todavía no se han alcanzado la tasa de corrosión inferior a  $5\text{--}6\text{ }\mu\text{m/año}$  [9, 10].

Los contaminantes del área urbana de Madrid han cambiado mucho en las últimas décadas, la disminución de industria y el aumento de tráfico rodado ha provocado una disminución de  $\text{SO}_2$  y un aumento de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  y material particulado. La variación de contaminantes ha tenido influencia en la tasa de corrosión del acero patinable, disminuyendo su pérdida de masa en más de la mitad de finales de la década de los 90 a la de 2010 [171]. Los datos del boletín mensual de calidad del aire del portal de transparencia del ayuntamiento de Madrid de una estación situada a menos de 1.5 km del lugar de exposición, indican los valores medios mensuales de los contaminantes de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{SO}_2$ . El valor medio de  $\text{SO}_2$  en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  no excede de los 13, muy lejos del máximo recomendado de  $20\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  [70].

Se considera que la herrumbre está estabilizada cuando la pérdida de material es constante de un año a otro. En la atmósfera de Madrid se ha observado que el tiempo necesario para estabilizar la herrumbre es de 7 años y que la pérdida de espesor es constante en  $4.3\text{ }\mu\text{m/año}$  [70]. Los resultados mostrados en la Figura 156 indican que, tras 24 meses de exposición, todos los aceros sufren una pérdida de espesor muy inferior a  $4.3\text{ }\mu\text{m}$ . Sin embargo, debido a las grandes variaciones experimentadas durante los 12 primeros meses, es necesario continuar con el estudio para determinar hacia dónde evoluciona la tasa de corrosión y observar

experimentalmente la estabilización. El tiempo de estabilización depende enormemente de los parámetros climáticos y de contaminación, atmósferas más agresivas estabilizan antes las herrumbres, pero la pérdida de material por año es mucho mayor [70], según la atmósfera de exposición estos tiempos pueden variar entre 1 y 5 años [172]. La salvaguarda de bienes culturales implica que no haya deterioro en las obras y duren tiempos indefinidos, por lo tanto, en escultura de acero patinable resulta importante no tanto que la estabilización de la tasa de corrosión se produzca en tiempos cortos, sino que estas sean lo más bajas posibles. Por este motivo es necesario, también, continuar este trabajo a tiempos de exposición más largos que los 24 meses que hasta ahora se han podido estudiar.

#### **4.1. Evolución de espesores de la herrumbre**

La ventaja de poder monitorizar los espesores de la capa de herrumbre es que permite realizar análisis sencillos, no destructivos e *in situ*. Los resultados no siempre son extrapolables debido a su gran dispersión, pero permiten realizar un gran número de medidas que compensa la dispersión. Además, pueden servir, junto con otras técnicas de análisis, para realizar un primer diagnóstico de la herrumbre del acero patinable. Kihira et al. [105] utilizaron las medidas de espesor junto con las de impedancia para evaluar el carácter protector de las herrumbres. Por otro lado, Travassos et al. [173] cuantificaron el espesor de la pátina en estado estacionario utilizando métodos no destructivos (inducción magnética). En este trabajo sugirieron que aumentos de espesor de la herrumbre inferiores a 2  $\mu\text{m/año}$  podrían ser utilizados como método de evaluación de esculturas de acero patinable en buen estado de conservación.

La Figura 156 muestra los espesores de la herrumbre natural y de las pátinas tras la aplicación inicial de los tratamientos hasta los 24 meses de exposición a la atmósfera de Madrid.

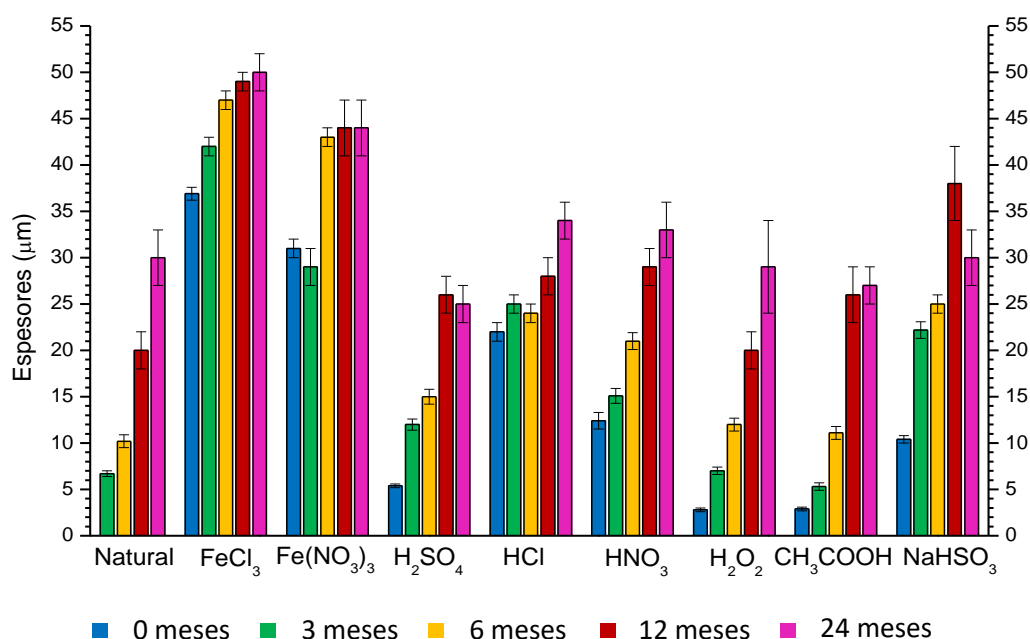


Figura 156. Espesores para cada tratamiento de patinado y la herrumbre natural según el tiempo de exposición en la atmósfera de Madrid y su correspondiente error con un intervalo de confianza al 95%

Las pátinas, como es lógico, aumentan su espesor a medida que aumenta la exposición atmosférica. La herrumbre natural presenta un aumento paulatino del espesor con el tiempo de exposición. Las pátinas de los tratamientos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>COOH tienen un espesor similar a la herrumbre natural, del mismo modo, presentan una tasa de corrosión similar.

Las pátinas de los tratamientos de FeCl<sub>3</sub> y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> son las que presentan mayor espesor respecto a las demás herrumbres; además, su espesor parece estabilizarse tras 6 meses de exposición atmosférica. Como se ha apuntado previamente al estudiar la tasa de corrosión, el mayor espesor inicial produce un efecto barrera que dificulta el proceso de corrosión atmosférica, y por lo tanto el engrosamiento de la pátina. Tanto la herrumbre natural como las pátinas generadas por los tratamientos acelerados presentan un considerable aumento de espesor desde los 6 meses de exposición atmosférica hasta los 12 meses. Mientras que las pátinas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>COOH parecen experimentar cierta estabilización tras 12 meses de exposición atmosférica, las pátinas de los tratamientos de HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> continúan aumentando su espesor hasta los 24 meses. Por otro lado, la pátina de NaHSO<sub>3</sub> presenta una ligera disminución de su espesor desde los 12 a los 24 meses de exposición atmosférica, quizás debido a cierto desprendimiento de herrumbre poco adherente, pudiendo ser la causa la mayor tasa de corrosión experimentada respecto a la herrumbre natural.

## 5. Naturaleza de las fases de la herrumbre

Además del efecto barrera, el cual se analizaba en el apartado anterior, la naturaleza de las fases presentes en las herrumbres condiciona las propiedades protectoras de las mismas. Es por ello importante considerar la reactividad de las distintas fases formadas con los distintos tratamientos. Como se ha visto en los análisis por DRX y espectroscopía Raman, las distintas herrumbres a 12 y 24 meses de exposición atmosférica están compuestas por lepidocrocita, goetita, ferrihidrita, pequeñas cantidades de espinela (magnetita y maghemita) y akaganeita en el caso de los tratamientos con cloruros (ver Tabla 37 y Tabla 56). Como se comentaba en la introducción, estas fases, aunque son cristalinas [75-79, 81, 82], en ocasiones se han descrito como amorfas debido a su pequeño tamaño de cristal [80]. Todas las fases son semiconductoras, excepto la magnetita que es prácticamente un conductor metálico [62, 86, 88]. Además, las fases ferrihidrita, akaganeita y lepidocrocita son reactivas desde el punto de vista electroquímico [88, 92-94], ya que pueden actuar como reactivo catódico en competencia con el reactivo catódico habitual, es decir, oxígeno [89, 98, 174]. De ahí que puedan actuar como precursoras de otras fases más estables termodinámicamente. Si las transformaciones ocurren en disolución [88], las fases finales habituales son goetita y hematita. Si las transformaciones ocurren a través de reacciones rédox, la magnetita es la fase final [57, 96-98].

Un resultado destacable es la gran cantidad de goetita existente en la herrumbre asociada a los tratamientos con nitratos,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$ , respecto a la herrumbre natural formada sobre el acero desnudo por corrosión atmosférica. La importancia de este hecho radica en la estabilidad termodinámica de la goetita que, como se comentaba en la introducción, está asociada con un estado estable de la herrumbre con características protectoras. Estudios sobre la química de los suelos corroboran la formación de goetita en presencia de iones nitrato. Uno de ellos afirma que disoluciones supersaturadas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  generan coloides de goetita [175], mientras que en otro encontraron en condiciones anóxicas que los iones nitrato oxidaban al hierro formando mayoritariamente goetita [176]. Por otro lado, también existen estudios sobre herrumbres verdes, tanto de sulfatos como de carbonatos, que indican que en presencia de nitritos se obtiene goetita vía intermedio amorfo [177, 178]. Además, en un magnífico trabajo sobre química prebiótica, se resalta la importancia de los suelos ricos en goetita para la formación de aminoácidos [179]. Por tanto, resulta probada la relación existente entre los compuestos nitrogenados y la goetita. Por ello, nos atrevemos a plantear la hipótesis de que los iones nitrato pudieran formar intermedios de reacción, por ejemplo, herrumbres verdes de nitratos, cuya morfología favorezca la cristalización de goetita.

## 5.1. Índice de protección de la herrumbre

Uno de los criterios para estimar el carácter protector de la herrumbre corresponde al índice de protección, el cual se obtiene a partir de la composición obtenida por DRX. Aunque existen diferentes índices asociados a la composición diferencial de la herrumbre, todos ellos se basan en la tasa o relación existente entre la proporción de fases estables termodinámicamente y las fases reactivas. En el apartado 6.1 de la introducción describimos los diferentes índices de protección de acuerdo a la composición de la herrumbre asociada a diferentes atmósferas de exposición. En nuestro caso, aunque se ha utilizado una atmósfera urbana, algunos tratamientos iniciales de patinado pueden generar fases de herrumbre que no son propias de un ambiente urbano. Por ello, se ha decidido utilizar un índice de protección más global, como es el propuesto por Kamimura et al. (20) [100], que abarca todas las fases de herrumbre que han sido identificadas en las pátinas de los diferentes tratamientos.

$$\alpha/\gamma^* = \alpha/\gamma + \beta + S \quad (20)$$

La goetita ( $\alpha$ ) es una fase termodinámicamente estable, a diferencia de las fases lepidocrocita ( $\gamma$ ) y akaganeita ( $\beta$ ), ambas fases reactivas. Por otro lado, consideran que la fase espinela ( $S$ ) es una fase conductora, motivo por el cual se encuentra en el denominador. La Figura 157 muestra el índice de protección de Kamimura et al. para la herrumbre natural y las pátinas generadas inicialmente con los tratamientos acelerados de patinado a los distintos tiempos de exposición atmosférica.

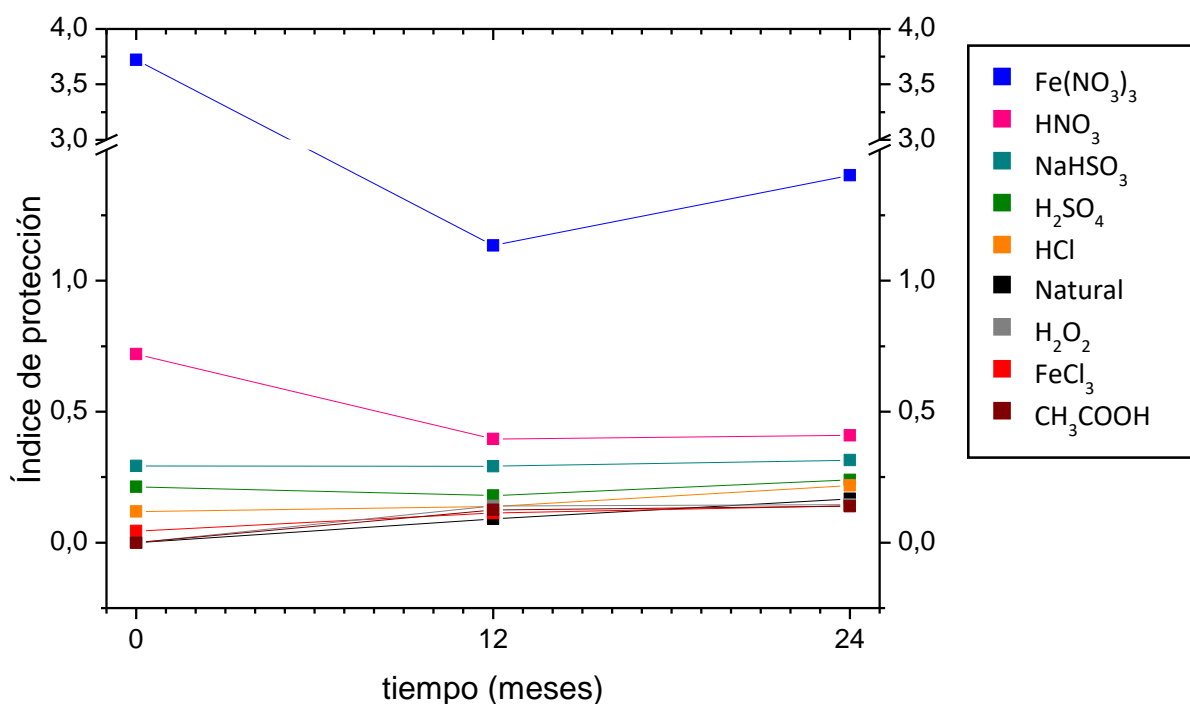


Figura 157. Índice de protección propuesto por Kamimura et al. para la herrumbre natural y las pátinas aceleradas durante 24 meses de exposición atmosférica

El índice de protección de las diferentes pátinas está lejos del valor 2, el cual es habitualmente establecido como límite a partir del cual una herrumbre formada en atmósferas rurales y urbanas es considerada protectora. No obstante, para atmósferas marinas donde existe la contribución de la fase akaganeita, un índice de protección de 1 también es considerado como protector. Independientemente del valor considerado, se requieren años de exposición para que la herrumbre pueda alcanzar el estado estacionario, momento en el cual la velocidad de corrosión se mantiene constante. Por ello, aunque sabemos que la atmósfera de Madrid es adecuada para la formación de herrumbres protectoras sobre aceros patinables desnudos, después de dos años de exposición aún no puede considerarse a la herrumbre natural como protectora. Su índice de protección aumenta progresivamente con lo que todavía no ha alcanzado el estado estacionario.

Por otro lado, resulta interesante destacar el índice de protección alcanzado por la pátina correspondiente al tratamiento inicial de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Este índice se encuentra por encima de 4 con anterioridad a la exposición atmosférica ( $t=0$ ). Esto es debido a la elevada proporción de goetita cuantificada, lo que indicaría que la herrumbre presenta en ese momento un carácter protector. Posteriormente, ya expuesto a la atmósfera, el índice de protección disminuye por debajo de 2

tras 12 meses de exposición. Sin embargo, sigue siendo relativamente elevado en comparación con el índice de la herrumbre natural.

Un comportamiento general del índice de protección observado para las pátinas de los tratamientos de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaHSO}_3$  es que disminuye desde la aplicación inicial hasta los primeros 12 meses de exposición atmosférica. Posteriormente, se produce un incremento tras 24 meses de exposición. Esto se debe a que los tratamientos anteriores originan, en diferente proporción, gran cantidad inicial de goetita, cuyo contenido disminuye tras 12 meses de exposición atmosférica y posteriormente aumenta tras 24 meses. La situación inversa ocurre con la fase lepidocrocita, es decir, aumenta tras los primeros 12 meses de exposición atmosférica y disminuye después de 24 meses, tal y como se observa por DRX (ver Tabla 37 y Tabla 56). Esto indicaría una posible transformación de lepidocrocita en goetita tras el primer año de exposición atmosférica.

Un comportamiento diferente es el mostrado por las pátinas de los tratamientos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Inicialmente, ambos tratamientos no formaron pátinas que cubriesen completamente la superficie del acero patinable. De ahí que, una vez expuestos a la atmósfera, la evolución del índice de protección se asemeje a la herrumbre natural.

Por último, las pátinas de los tratamientos que poseen iones cloruro en su composición,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$ , presentan un índice de protección ligeramente ascendente durante los 24 meses de exposición atmosférica. Inicialmente, ambos tratamientos generan una gran cantidad de akaganeita, la cual disminuye progresivamente durante los 24 meses de exposición atmosférica. Este hecho es, sin embargo, especialmente notorio para la pátina del tratamiento inicial de  $\text{HCl}$ . Este bajo índice de protección no se correlaciona, sin embargo, con las tasas de corrosión observadas tras 24 meses de exposición atmosférica (Figura 155), en las que estas pátinas mostraban una tasa de corrosión inferior a la herrumbre natural. Este hecho pone de manifiesto que, el índice de protección, a pesar de ser un criterio de gran utilidad, no siempre es un parámetro representativo de la habilidad protectora de la herrumbre a bajos tiempos de exposición. Además, en nuestro caso de estudio, las fases formadas inicialmente no se corresponden con las habitualmente formadas en el ambiente de exposición, es decir, la atmósfera de Madrid, con lo que la representatividad del índice de protección como parámetro de valuación de una herrumbre protectora se ve mermada.

## 6. Distribución de fases en la herrumbre

El análisis de la sección transversal de la herrumbre realizado mediante espectroscopía Raman y EDS ha sido clave para conocer la distribución de las fases dentro de la herrumbre y aclara ciertas dudas que surgieron con la aplicación de otras técnicas de caracterización.

Las fases lepidocrocita y goetita, presentes en la herrumbre natural y en las pátinas aceleradas, han sido identificadas por las técnicas de espectroscopía Raman y DRX a todos los tiempos de exposición. Además, también se ha identificado la fase akaganeita por ambas técnicas en las pátinas generadas con tratamientos con iones cloruro. En el análisis por DRX se ha identificado la fase espinela, la cual comprende las fases maghemita y magnetita. Sin embargo, mediante el análisis de la sección transversal por espectroscopía Raman, se han identificado pequeños agregados de magnetita (Figura 159). Puesto que no se ha identificado maghemita en ninguno de los análisis realizados, es posible determinar que la fase identificada como espinela en DRX corresponde a la fase magnetita.

En los resultados de mapeo por espectroscopía Raman de la sección transversal, se ha identificado otra fase abundante localizada principalmente en la parte interna de la herrumbre. Esta fase se ha identificado tras aplicar los tratamientos de patinado y tras 12 meses de exposición atmosférica, tanto en la herrumbre natural como en las pátinas aceleradas. Su asignación no ha sido inmediata, ya que los espectros presentan gran cantidad de ruido de fondo y apenas hay señales identificativas. La Figura 158 a muestra el espectro Raman experimental de esta fase obtenido mediante el análisis de la sección transversal, este espectro presenta una señal ancha en torno a  $710\text{ cm}^{-1}$ . La Figura 158 b muestra espectros seleccionados tras una revisión bibliográfica de fases de hierro presentes en la herrumbre natural y cuyos perfiles son similares al espectro experimental.



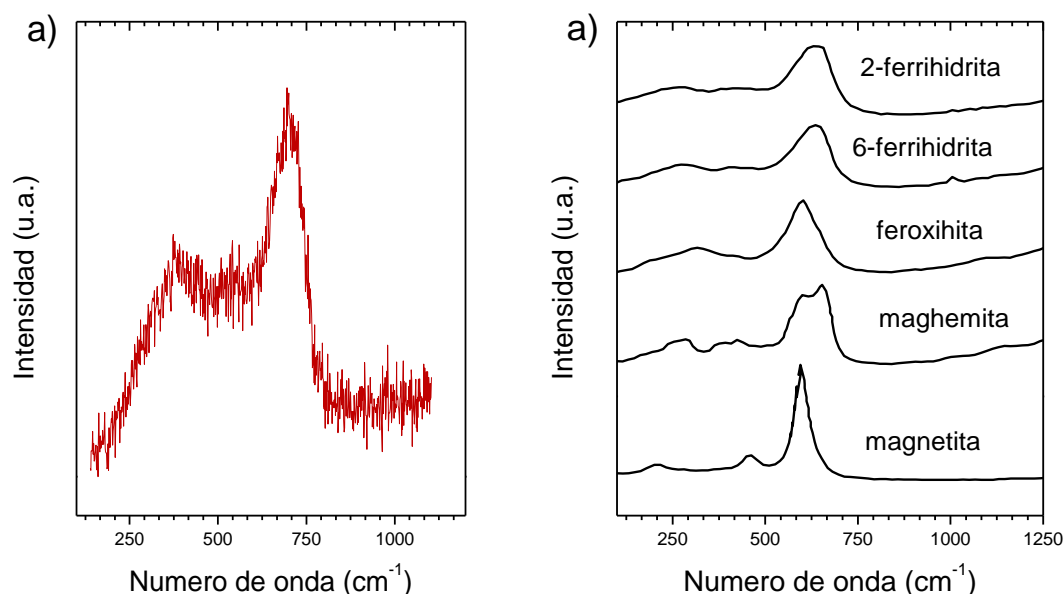


Figura 158. a) Espectro experimental de la fase a identificar obtenido de la herrumbre natural tras 12 meses de exposición en la atmósfera de Madrid y b) espectros de fases de hierro identificados en la bibliografía en herrumbres naturales cuyos perfiles son similares al espectro experimental obtenido (fuente [125, 180])

En la asignación de esta fase, se descartó que pudiese ser magnetita y feroxihiita, ya que estas fases presentan su señal más intensa a números de onda menores (ver en Tabla 19 las señales Raman más intensas para la mayoría de las fases consideradas). Por tanto, únicamente quedarían como candidatas las fases ferrihidrita y maghemita. Sin embargo, si esta fase fuera maghemita, la cuantificación de espinela por DRX sería notablemente superior al 5% detectado. De este modo se concluye que la fase identificada se correspondería con la ferrihidrita. La Figura 159 muestra una imagen de las fases identificadas por mapeo Raman en la sección transversal de la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  tras la aplicación del tratamiento, donde se observa la formación de pequeños agregados de magnetita en el interior de la pátina, y la formación de ferrihidrita en la parte interna de la herrumbre en contacto con el metal base.

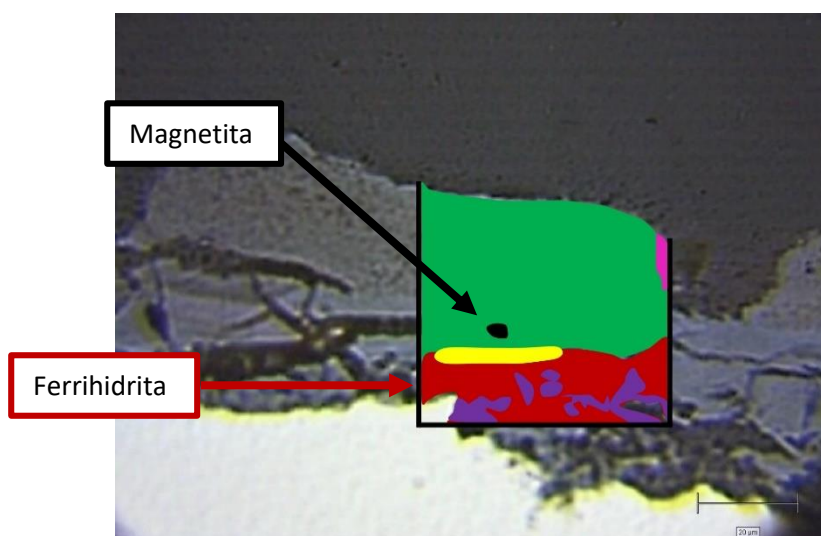


Figura 159. Mapeo de la sección transversal realizado por espectroscopía Raman de la pátina  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  formada inicialmente sobre acero patinable

Después de 12 meses de exposición atmosférica parece haber cierta estratificación en la herrumbre, la cual es más evidente en aquellas zonas en las que hay mayor volumen de productos de corrosión. La distribución de las fases en la herrumbre se puede sintetizar con el siguiente esquema (Figura 160), el cual refleja de manera general las herrumbres formadas tras 12 meses de exposición atmosférica, tanto en la herrumbre natural como en las pátinas aceleradas.

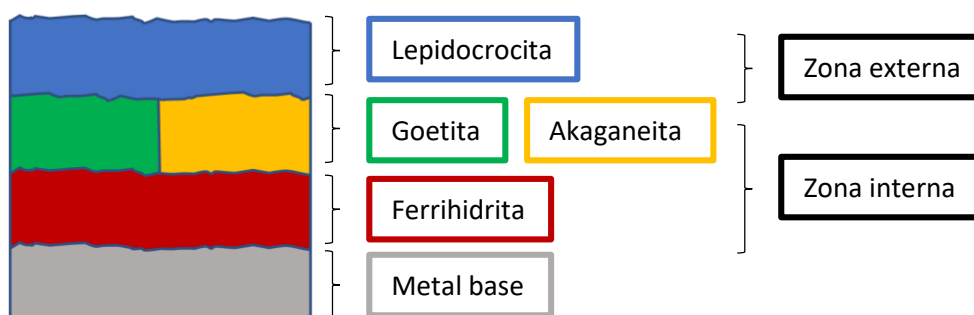


Figura 160. Esquema de la distribución de fases en las herrumbres tras 12 meses de exposición

La zona externa se compone de lepidocrocita con espesor variable que en ocasiones aparece desprendida de la herrumbre, probablemente debido al proceso de preparación de muestra. Por otro lado, la zona interna está formada por ferrihidrita en contacto con el metal base y una zona intermedia de goetita o de akaganeita en el caso de las pátinas de los tratamientos con cloruros. En esta zona intermedia a menudo hay dominios de lepidocrocita y mezcla de fases, debido a la presencia de poros y grietas que van formando nueva lepidocrocita.

Sin embargo, hay algunas excepciones a esta distribución. En las pátinas de los tratamientos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , la goetita parece localizarse en la parte más interna de la herrumbre, es decir, en contacto con el metal base, mientras que la ferrihidrita se localiza en la zona intermedia.

Después de 12 meses de exposición atmosférica, las herrumbres se encuentran en un estado intermedio entre el estado meta-estable, con una capa interna compuesta por amorfos hidratados [39, 44, 46-50], y un estado estable con una capa interna formada por goetita [38, 60, 181]. Sin embargo, los tiempos de formación para uno y otro estado no están claros: en ocasiones se han encontrado amorfos tras largos tiempos de exposición, como en el trabajo de Kashima et al. [104], donde indicaban que tras 32 años de exposición en una atmósfera industrial había un 53.1% en masa de amorfos, y en otros se ha identificado goetita para bajos tiempos de exposición, como en el trabajo de Cano et al. [127] donde tras dos años de exposición ya se observa goetita en la capa intermedia.

En la bibliografía parece existir cierto desconocimiento en cuanto a la composición de la capa interna de la herrumbre meta-estable, asociada habitualmente a compuestos amorfos. En nuestro estudio se ha determinado que esta fase interna, de gran abundancia y en contacto con el metal base, se trata de ferrihidrita, lo que está de acuerdo con otros estudios en acero patinable como el de Cano et al. [127] en acero patinable con alto contenido en Ni, o el de Fan et al. [167] en acero patinable en atmósferas marinas con alta humedad y temperatura. De igual manera, se ha identificado ferrihidrita en la capa interna de la herrumbre en otros trabajos, como el de Marco et al. [182] en estudios de acero al carbono en ambiente de la Isla de Pascua y la Antártida, el de Leidheiser et al. [183] en acero al carbono en atmósferas industriales simuladas, o los estudios de Monnier et al. [53, 180, 184, 185], Burger et al. [52, 186], Bouchard et al. [187] y Demoulin et al. [188] en hierro arqueológico.

## 6.1. Análisis de componentes principales

El método de los componentes principales utilizado para el análisis de las diferentes pátinas proporciona información acerca de la distribución y proporción de cada fase en el área de la herrumbre analizada. Además, permite conocer si las fases se encuentran aisladas o bien mezcladas, lo cual facilita la asignación de los dominios de las distintas fases en la sección transversal de la herrumbre.

Es posible observar variaciones globales en el espectro suma. Por ejemplo, se observa que después de 12 meses de exposición atmosférica, el espectro suma asociado a las pátinas de los

tratamientos de cloruros, nitratos y sulfatos muestra una variación en la intensidad de las señales características respecto a las pátinas formadas inicialmente, es decir, inmediatamente después de su aplicación.

Esta variación se aprecia con calidad en la pátina asociada al tratamiento de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , la cual se ha elegido como ejemplo representativo. En el espectro suma de esta pátina tras la aplicación del tratamiento, existe una señal muy intensa asociada a la goetita y otra de menor intensidad asociada a la fase ferrihidrita, mientras que la señal correspondiente a la fase lepidocrocita es relativamente poco intensa (Figura 161 a). Sin embargo, después de 12 meses de exposición atmosférica, la intensidad de la señal de la lepidocrocita aumenta, mientras que la intensidad de la señal correspondiente a la goetita disminuye (Figura 161 b).

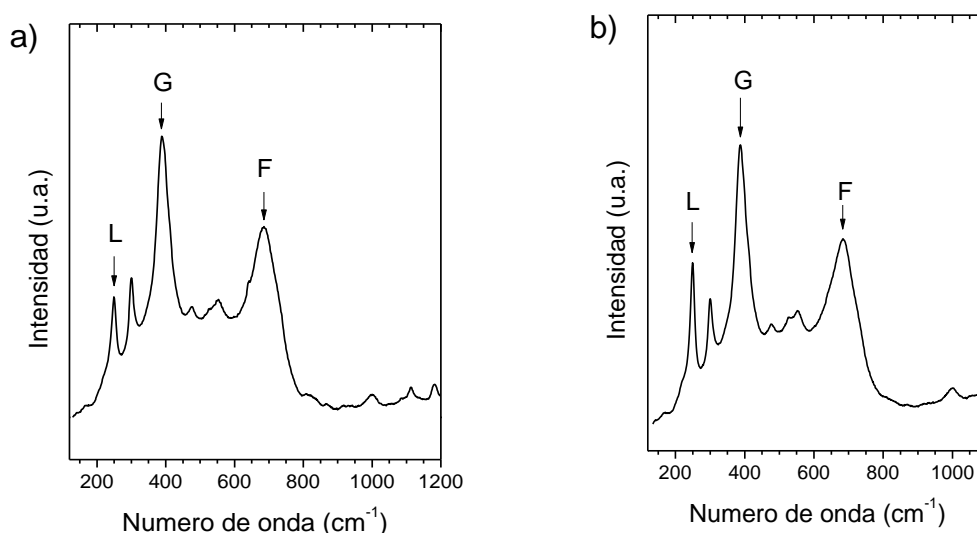


Figura 161. Espectro suma del ACP de la pátina de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en a) 0 meses de exposición y b) 12 meses de exposición. L = lepidocrocita, G = goetita, F = ferrihidrita

Otra manera de observar este hecho es a través de la proyección del componente principal 1 frente al componente principal 2 del ACP (Figura 162), donde, tras 12 meses de exposición atmosférica en la proyección aparece la fase lepidocrocita. Las proyecciones a tiempo 0 y a 12 meses de exposición atmosférica tienen la misma forma, con las fases goetita y ferrihidrita en sus extremos, indicando una mezcla paulatina de ambas fases. Después de 12 meses de exposición atmosférica, los puntos de los espectros de la fase lepidocrocita están más cercanos en la proyección a los puntos de los espectros de la fase goetita, ya que, al ser fases de mayor cristalinidad que la ferrihidrita, sus espectros presentan señales más estrechas y hay mayor similitud entre ellos.

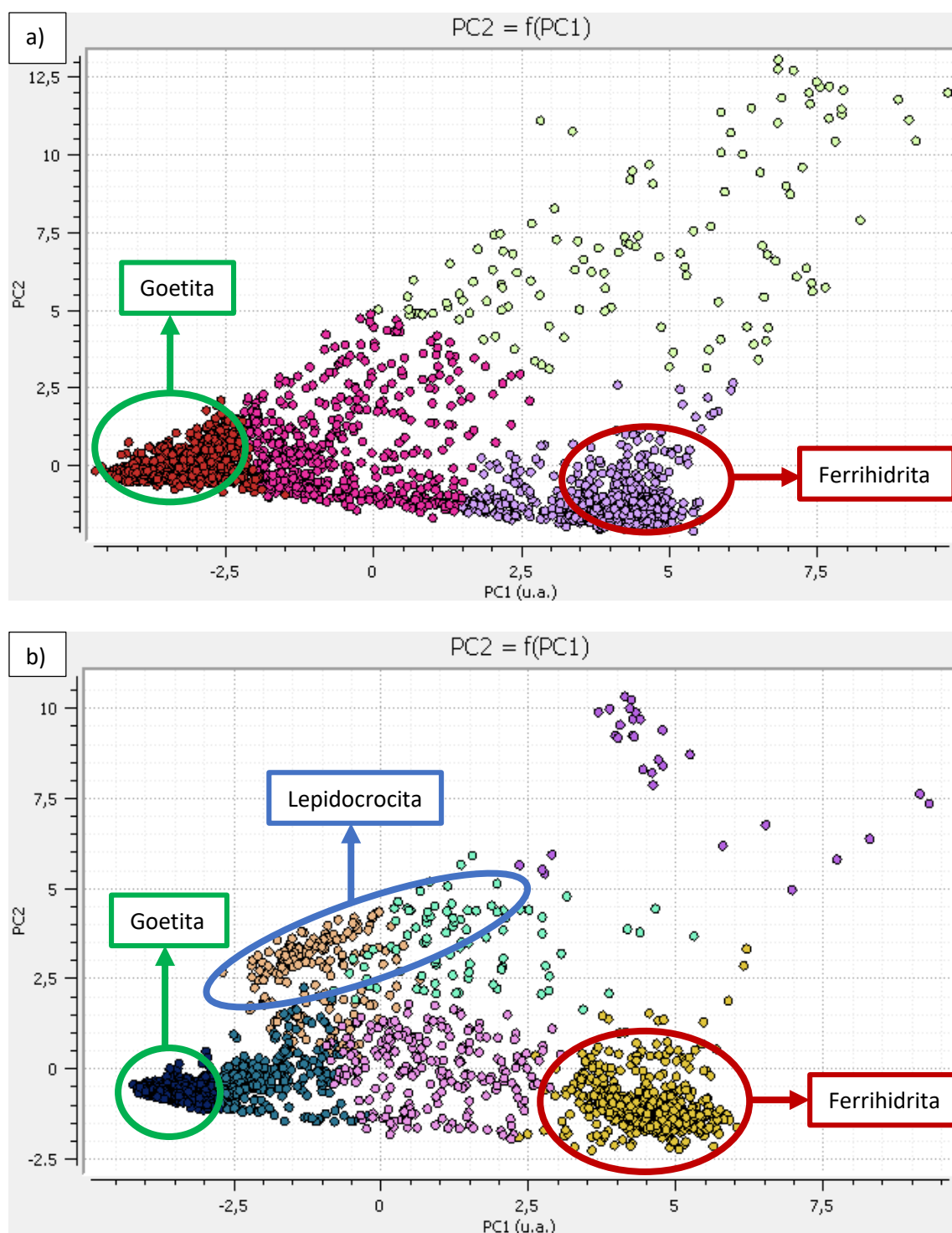


Figura 162. Proyección del componente principal 1 frente al componente principal 2 y señalización de los grupos correspondientes a cada fase en las pátinas de  $Fe(NO_3)_3$  a distintos tiempos de exposición atmosférica, a) 0 meses y b) 12 meses de exposición atmosférica

El aumento de la intensidad de las señales de la fase lepidocrocita tras 12 meses de exposición atmosférica llevaría consigo un descenso del índice de protección asociado a la pátina del tratamiento de  $Fe(NO_3)_3$ . Esta disminución se observa experimentalmente en la Figura 157, desde los 0 meses a los 12 meses de exposición atmosférica. De este modo, es posible asegurar

que la disminución del índice de protección de 0 a 12 meses se debe al crecimiento de lepidocrocita nueva sobre la herrumbre inicialmente formada por los tratamientos de patinado. Combinando estas observaciones con las imágenes de la sección transversal se las herrumbres, se aprecia que el crecimiento de nueva lepidocrocita se produce de manera general en la superficie de la herrumbre y en los poros y grietas de las pátinas.

## **6.2. Distribución de elementos en la herrumbre**

Los análisis de EDS han permitido conocer la distribución de los elementos aleantes dentro de la herrumbre y, en combinación con la técnica de espectroscopía Raman, se ha determinado la localización e identificación de las fases existentes.

Después de 12 meses de exposición atmosférica, se ha detectado en todas las herrumbres analizadas una gran cantidad de Cr en la parte interna de la herrumbre. Este elemento aleante está fundamentalmente asociado a la fase ferrihidrita y, en menor proporción, a la fase goetita. Aunque la cantidad de Cr detectada es variable, su concentración es superior a la del metal base y se ha llegado a cuantificar concentraciones superiores al 5% en masa. También se ha observado una mayor concentración de P y Mn en las zonas de la herrumbre donde el Cr está presente. En la Figura 163 se muestra el análisis de EDS de la herrumbre natural, es decir, aquella formada en la atmósfera sobre acero patinable sin tratamiento químico previo. Se observa lo comentado anteriormente, es decir, la proximidad de los elementos aleantes Cr, Mn y P dentro de la herrumbre.

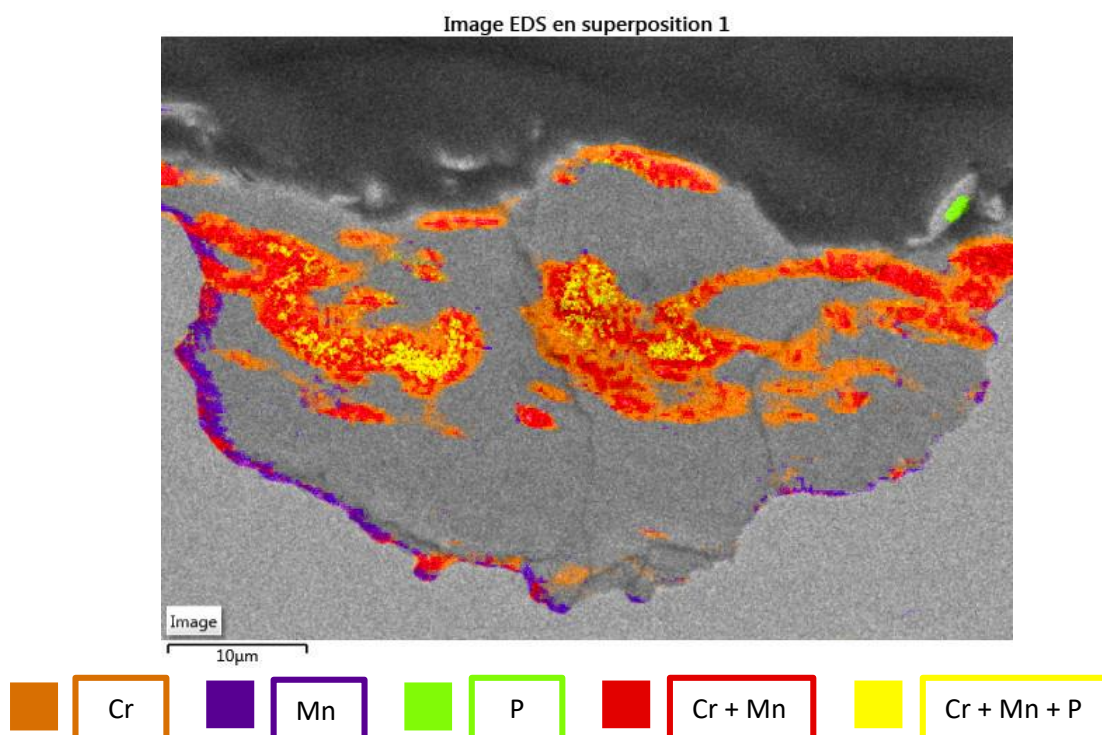


Figura 163. Distribución de los elementos Cr, Cu y P en la herrumbre natural tras 12 meses de exposición atmosférica, los códigos de colores indican concentraciones superiores o iguales a las del metal base

Esta distribución de elementos aleantes también aparece en las herrumbres con tratamientos previos de patinado. Por ejemplo, después de 12 meses de exposición atmosférica de la herrumbre con tratamiento de  $H_2SO_4$  (Figura 164 a), también se aprecia la proximidad de los elementos Cr, Mn y P. Además, se aprecia claramente cómo los elementos aleantes se distribuyen en la herrumbre, asociándose a las fases goetita y ferrihidrita (Figura 164 b).

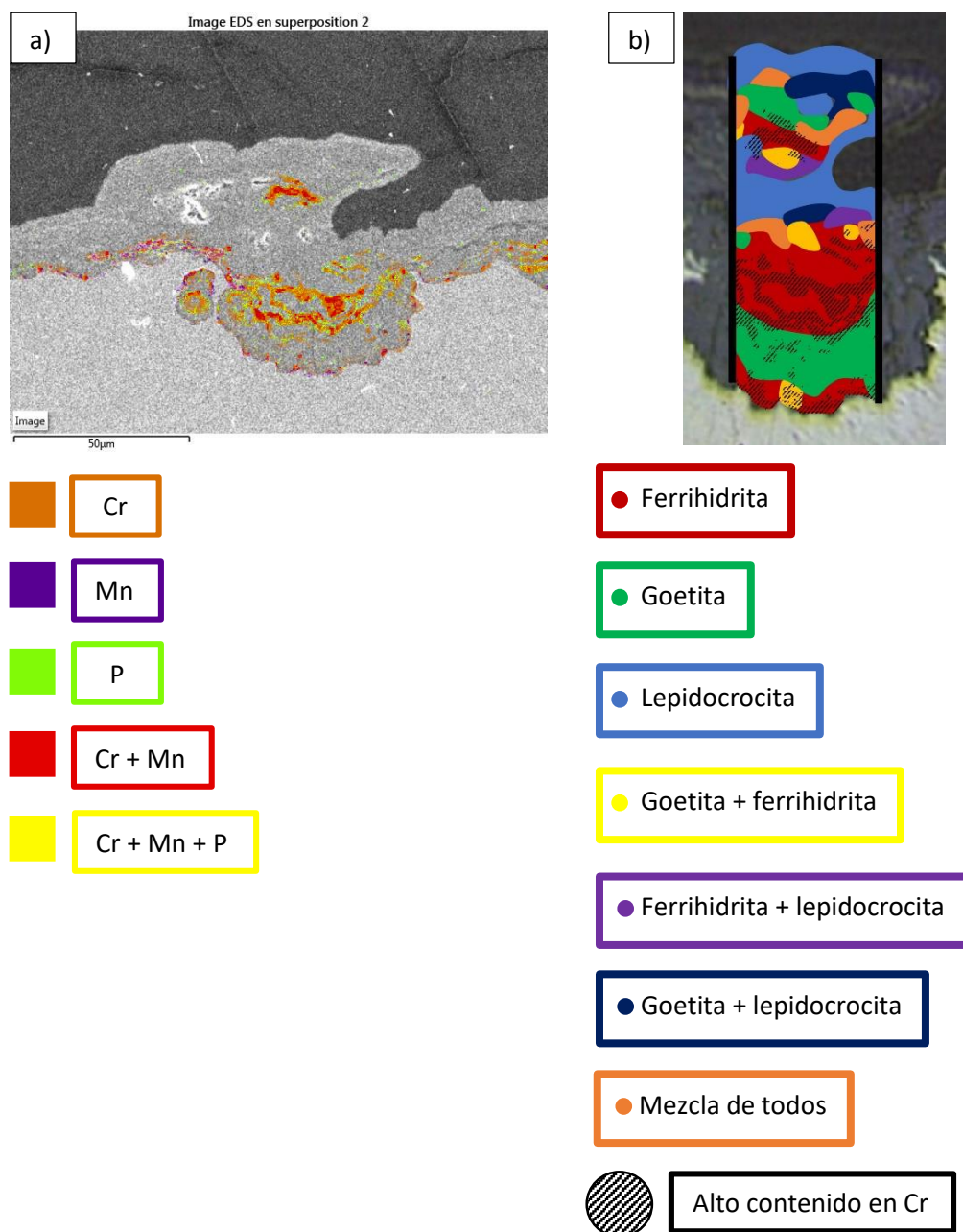


Figura 164. Sección transversal de la pátina de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tras 12 meses de exposición atmosférica. a) Distribución de elementos aleantes en la herrumbre y b) distribución de fases en la herrumbre y alta concentración de Cr

La distribución de elementos aleantes concuerda con la descrita en la bibliografía en distintos estudios. En el trabajo de Okada et al. [189] los autores detectaron gran concentración de Cr, Cu y P en la zona interna de la herrumbre asociada a compuestos amorfos, con lo que postularon que la presencia de estos aleantes ayudaba a la formación de los compuestos amorfos. La presencia de P fue confirmada por Kihira et al. [45], observó que el P se localizaba en la zona intermedia de la herrumbre a la que llamaron fosfática, a partir de la cual crecía la capa interna compuesta de herrumbre amorfa. Postularon que el efecto beneficioso del fosforo se debía a la



selectividad iónica asociada a la carga negativa de los iones fosfato. Posteriormente Balasubramaniam [67] confirmó la presencia de P en la parte interna formando fosfatos de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  poco solubles que taponan los poros impidiendo la penetración del electrolito en la capa interna de la herrumbre. Por otro lado, Yamashita [38], en un estudio de la herrumbre formada sobre acero patinable expuesto durante 26 años a una atmosfera industrial, mostró que el Cr se encontraba localizado en la parte interna de la misma y, a su vez, dificultaba el crecimiento cristalino de la fase goetita [99, 190], generando la formación de la fase conocida como goetita nanofásica, la cual está asociada al efecto protector de la herrumbre frente a la corrosión atmosférica.

Más tarde, Ocampo et al. [64] detectaron Cu y Ni en la parte interna de la herrumbre asociados a las fases goetita. Ambos elementos aleantes estaban asociados a las fases goetita, hematita, feroxihita y magnetita. Finalmente, los estudios de Cano et al., Chiavari et al. y Raffo et al. en sección transversal de herrumbres [127, 166, 191] analizaron la distribución de Cr y Ni en la herrumbre, sus estudios confirman la localización de estos elementos aleantes en la parte interna de la herrumbre.

## 7. Consideraciones del mecanismo de corrosión

La conductividad y reactividad de las fases de hierro presentes en la herrumbre son de gran importancia, ya que intervienen directamente en el proceso corrosivo del acero patinable. Los trabajos de Monnier, Burger, Neff, Bouchar, Demoulin y coautores realizados en el grupo LAPA de CEA de Saclay [52, 53, 180, 184-188] ponen de manifiesto que la ferrihidrita, debido a su pequeño tamaño de cristal y a su inestabilidad termodinámica, puede actuar como reactivo catódico. El mecanismo que proponen es un proceso de disolución y re-precipitación para dar hidróxidos de Fe (II) y magnetita, ambos conductores. Una vez formados estos compuestos, si están en contacto directo con el metal base, es posible deslocalizar la reacción anódica y catódica. Además, los iones  $\text{Fe}^{2+}$  podrían moverse a través de los poros de la herrumbre, provocando gran difusión de especies en su interior. Esto generaría nuevos productos de corrosión que podrían taponar los poros y que, debido al estrés mecánico, podrían generar nuevas grietas.

Como se ha visto en el apartado 4.3 de la Introducción, la ferrihidrita es una fase muy reactiva y su reactividad aumenta conforme disminuye su tamaño de cristal (Figura 9). En las herrumbres de acero patinable estudiadas, la ferrihidrita tiene un tamaño de cristal muy pequeño, ya que su espectro Raman presenta señales anchas de baja intensidad y no se detecta por DRX pese a ser

cristalina. Además, la transformación de ferrihidrita en goetita está favorecida en medios ligeramente ácidos o básicos en los que la ferrihidrita es más soluble y forma los hidróxidos  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  respectivamente, estas unidades solubles se van incorporando a la red del cristal de la goetita en formación.

En las herrumbres aceleradas estudiadas en este trabajo, se ha identificado ferrihidrita en la parte interna de la herrumbre, asociada en general a elevadas cantidades de Cr. Adicionalmente, la herrumbre natural y las pátinas de los tratamientos de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tras 12 meses de exposición se analizaron en la línea LUCIA del sincrotrón SOLEIL, para estudiar el estado de oxidación del Cr en la capa interna de ferrihidrita por XANES (*X-ray absorption near edge structure*). En un análisis comparativo entre los espectros obtenidos en la herrumbre y patrones utilizados en las medidas, se ha observado que el Cr en el acero se encuentra en estado metálico mientras que, en la herrumbre, asociado a la presencia de ferrihidrita, se encuentra en estado de oxidación Cr(III). A partir de datos bibliográficos [192, 193] se ha descartado su presencia como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y se plantea que se encuentre dentro de la red cristalina de la ferrihidrita. La Figura 165 muestra el espectro XANES de la herrumbre de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  después de 12 meses de exposición atmosférica y los espectros XANES de Cr metálico y cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).

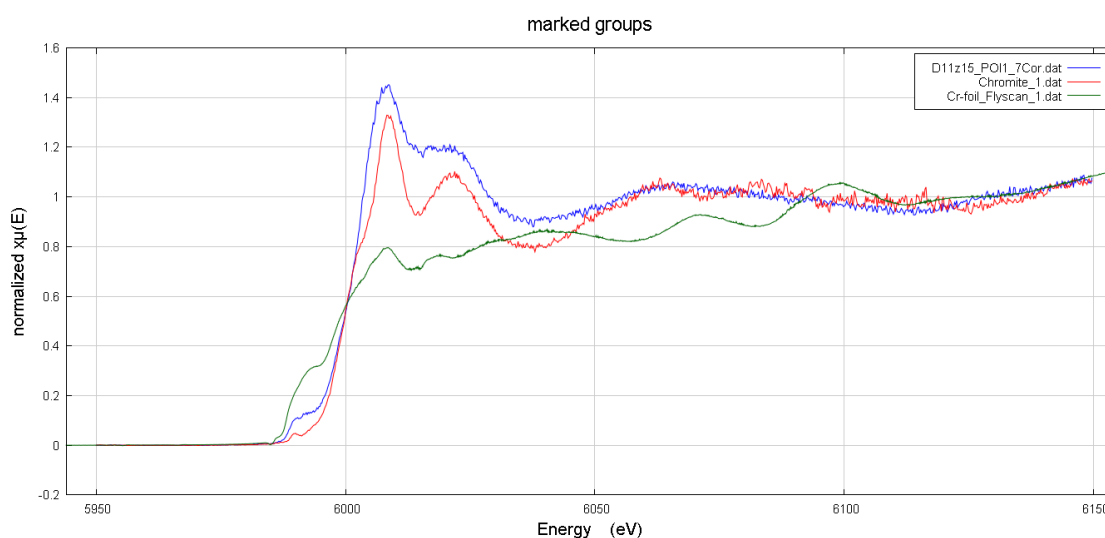
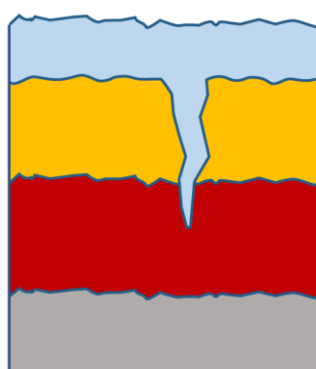


Figura 165. Espectros XANES en la línea del Cr de la herrumbre de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tras 12 meses de exposición atmosférica (azul), un patrón de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (rojo) y un patrón de Cr metálico (verde)

Por todo lo anteriormente indicado, es posible pensar que la ferrihidrita sea uno de los compuestos descritos en la bibliografía como amorfos, a los que habitualmente se ha asociado al carácter protector de la herrumbre. Además, esta fase podría actuar como precursora de la Cr-goetita, responsable del carácter protector de las herrumbres tras largos tiempos de exposición, transformándose por reacciones redox con intermedios amorfos. Por lo tanto, se

plantea como hipótesis un paso intermedio en el mecanismo de corrosión atmosférica de acero patinable que implica la transformación de ferrihidrita. Este paso intermedio es análogo al propuesto por Stratmann para la reducción de la lepidocrocita en la etapa de humectación; en nuestro caso está referido a la etapa de humectado, es decir, una vez que el electrolito ha penetrado en la herrumbre. La información que ha llevado a este planteamiento han sido los resultados de este estudio, además, se ha tenido muy en cuenta los resultados de los trabajos del grupo LAPA en el mecanismo de corrosión de acero arqueológico (Figura 166).

### 1) Disolución de la ferrihidrita

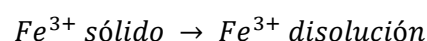


Electrolito

Lepidocrocita

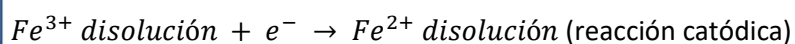
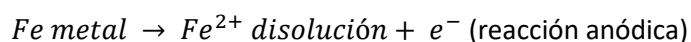
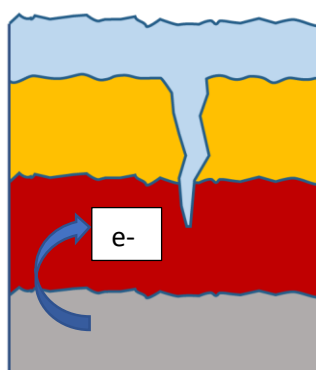
Ferrihidrita

Metal base



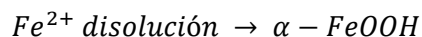
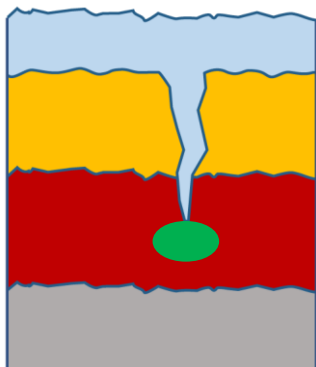
El electrolito, una vez que ha penetrado en toda la herrumbre, disuelve a la ferrihidrita, los cationes  $Fe^{3+}$  pasan de estar en estado sólido a estar en disolución.

### 2) Formación de ferrihidrita reducida



El hierro metálico se oxida mientras que los cationes  $Fe^{3+}$  en disolución se reducen, formando una ferrihidrita reducida la cual es conductora. La conductividad de la ferrihidrita reducida permite desacoplar las reacciones anódica y catódica y facilita que el proceso redox continúe.

### 3) Transformación redox en goetita



Migración de los iones  $Fe^{2+}$  de la ferrihidrita reducida través de los poros de la herrumbre. En condiciones óptimas de pH y temperatura los iones  $Fe^{2+}$  forman goetita en el interior de la herrumbre.

Figura 166. Esquema de una hipótesis de un paso intermedio en el mecanismo de reacción

Este paso intermedio podría explicar los altos valores de difusión observados en impedancia, los cuales se comentarán a continuación, ya que este proceso no estaría llevado a cabo únicamente por el oxígeno. Los cationes  $Fe^{2+}$  también participarían en el proceso y migrarían en la herrumbre y, puesto que son sensibles a la polarización, su efecto sería notable desde frecuencias relativamente altas.

## 8. Propiedades electroquímicas

La interpretación de los espectros obtenidos por EIS es muy complicada debido a la forma compleja que presentan. Además, la escasa bibliografía en este campo no permite, en muchos casos, basarse en las interpretaciones de otros autores. Los análisis previamente realizados de DRX, espectroscopía Raman y SEM han permitido tener mayor información de las herrumbres para la interpretación de los resultados de EIS. En este aspecto, ha sido esencial la información obtenida por los análisis de espectroscopía Raman en la sección transversal de la herrumbre, ya que ha permitido conocer la distribución de las fases en su volumen y establecer conclusiones respecto a los parámetros obtenidos en el ajuste de EIS.

Si se comparan los resultados del módulo de impedancia existentes en el gráfico de Bode de la herrumbre natural después de 12 meses de exposición atmosférica con respecto al metal base (Figura 167 a), se aprecia que en ambos casos hay tres cambios de pendiente que indican tres procesos de relajación. En cuanto al diagrama de Nyquist del metal base (Figura 167 b), se observa un semicírculo que abarca prácticamente todo el rango de frecuencias medidas, el cual se asocia al proceso de transferencia de carga. En la herrumbre natural, también se observa un

semicírculo, sin embargo, es de menor diámetro y se encuentra localizado a más altas frecuencias. Adicionalmente, presenta una larga cola de difusión a bajas frecuencias.

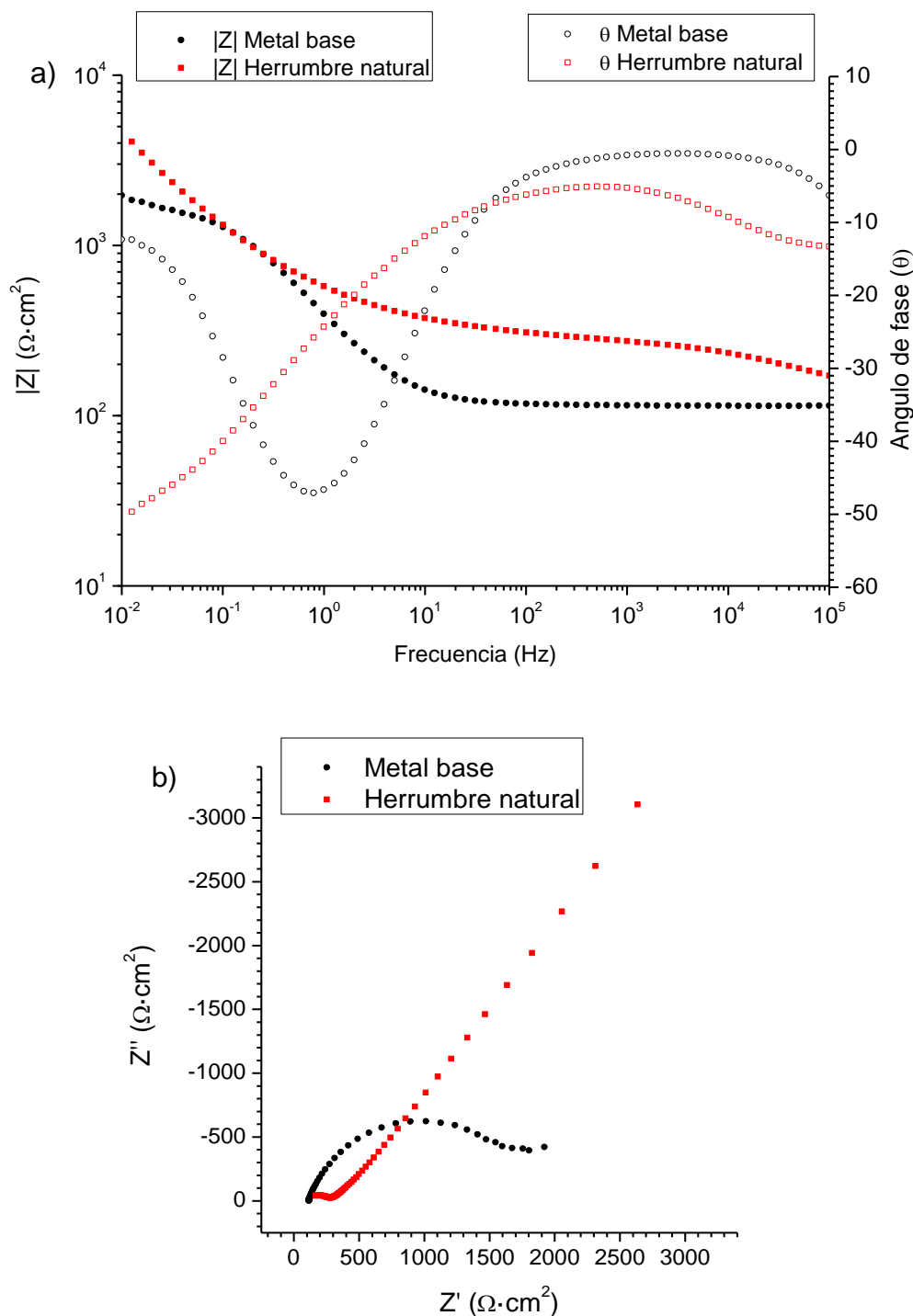
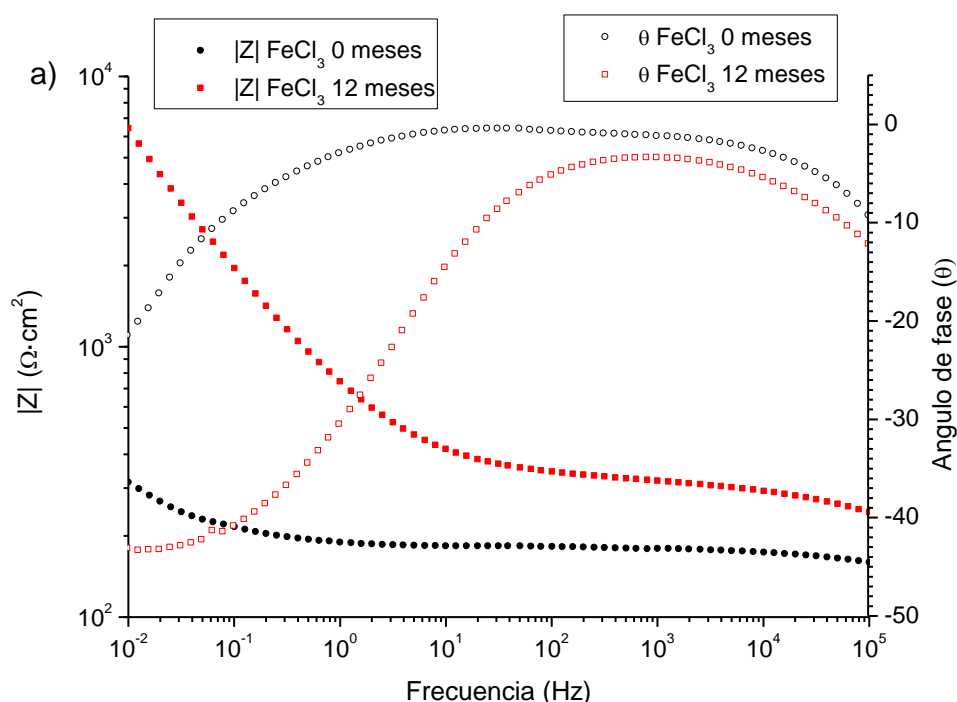


Figura 167. Espectros de impedancia del metal base y de la herrumbre natural tras 12 meses de exposición atmosférica, a) diagrama de Bode y b) diagrama de Nyquist

En cuanto a las pátinas aceleradas analizadas después de 12 meses de exposición atmosférica, el módulo de impedancia aumenta durante la exposición a la atmósfera respecto a la pátina inicial generada por los respectivos tratamientos. No obstante, se observan tres procesos de

relajación en el gráfico de Bode para ambos casos (Figura 168 a). La Figura 168 muestra los diagramas de Bode y Nyquist de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  tras la aplicación inicial del tratamiento de patinado (0 meses) y después de 12 meses de exposición atmosférica. Se ha escogido este tratamiento como ejemplo representativo del resto de pátinas, ya que siguen un comportamiento semejante.

El ángulo de fase es menor de  $45^\circ$  (Figura 168 a), sin embargo, la etapa limitante corresponde a un proceso de difusión [194]. Esta última conclusión se obtiene tras observar los valores del parámetro de la resistencia de la impedancia de Warburg ( $W_s$ -R) (Tabla 68). Si se comparan estos valores con los de las resistencias eléctricas  $R_1$  y  $R_2$ , se observa que, independientemente del tratamiento de patinado aplicado, el parámetro  $W_s$ -R es varios órdenes de magnitud superior al de las resistencias  $R_1$  y  $R_2$ , aumentando esta diferencia tras 12 meses de exposición atmosférica. Por tanto, los elevados valores de  $W_s$ -R nos permiten deducir la existencia de un control difusional del proceso corrosivo [151, 153]. La Tabla 68 muestra los valores de  $R_1$ ,  $R_2$  y  $W_s$ -R obtenidos en los ajustes para las herrumbres tras la aplicación de los tratamientos de patinado y después de 12 meses de exposición atmosférica.



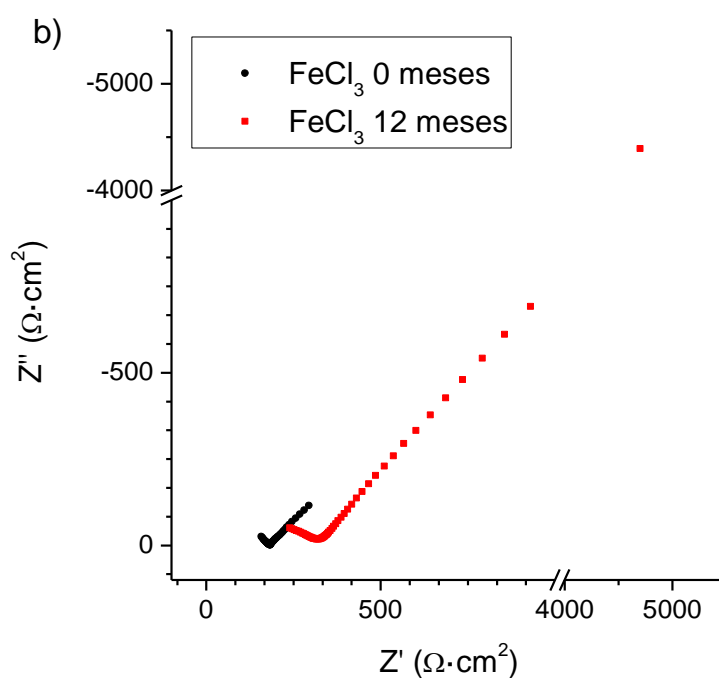


Figura 168. Espectros de impedancia de la pátina de  $\text{FeCl}_3$  a tiempo 0 y tras 12 meses de exposición a) diagrama de Bode y b) diagrama de Nyquist

Tabla 68. Valores de  $R_1$  y  $W_s$ -R obtenidos en el ajuste es espectros de impedancia de las pátinas tras la aplicación de los tratamientos de patinado (circuito equivalente de ajuste en Figura 167Figura 62 a), y valores de  $R_1$ ,  $R_2$  y  $W_s$ -R obtenidos del ajuste de espectros de impedancia para las pátinas expuestas a la atmósfera durante 12 meses (circuito equivalente de ajuste en Figura 167 b)

Tratamiento	0 meses		12 meses		
	$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W_s\text{-}R (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_2 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W_s\text{-}R (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Natural	-	-	195	444	26688
$\text{FeCl}_3$	52	596	264	27	13183
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	9	977	65	76	1692
$\text{H}_2\text{SO}_4$	94	2494	212	1497	147275
HCl	11	2189	170	803	36974
$\text{HNO}_3$	10	2923	115	255	8550
$\text{H}_2\text{O}_2$	-	-	146	286	14739
$\text{CH}_3\text{COOH}$	-	-	124	576	32410
$\text{NaHSO}_3$	9	635	195	139	34719

Existe controversia respecto a la especie difusiva de la etapa limitante. Habitualmente, se ha considerado al oxígeno como especie difusiva [149]. Sin embargo, se ha comprobado con medidas de impedancia en ausencia y presencia de oxígeno, que su presencia apenas tiene influencia en la impedancia obtenida [160, 161], ya que algunas fases de la herrumbre (ferrihidrita, lepidocrocita y akaganeita) pueden actuar como reactivo catódico, y puede comportarse también como electrodo poroso [159, 160].

No ha resultado fácil asignar los procesos de relajación observados en los espectros de impedancia a los fenómenos reales del sistema. Generalmente, se observa la contribución de la herrumbre a altas frecuencias y el proceso de transferencia de carga a frecuencias intermedias [105]. No obstante, en ocasiones se ha asignado en la literatura el proceso de transferencia de carga a altas frecuencias [195], y en otras, no se ha tenido en cuenta su contribución en los circuitos equivalentes planteados [151]. En cuanto a la herrumbre, se suele modelar en la bibliografía, con un par R/CPE, haciendo referencia generalmente a la capa completa de productos de corrosión. No obstante, se cree que la respuesta de las herrumbres en impedancia se debe exclusivamente a la capa interna, adherente, compacta y aislante [160]. A pesar de que no es habitual observar eléctricamente las dos subcapas de herrumbre, Hao et al. [148, 196] y Li et al. [145] relacionan los valores de un primer par R/CPE a la capa externa porosa de la herrumbre y un par R/CPE es asociado a la capa interna adherente.

Se ha realizado la siguiente interpretación del sentido físico de los pares R/CPE de los circuitos equivalentes utilizados (Figura 169). Los argumentos que han llevado a esta interpretación se detallan a continuación.

1. El par R/CPE del circuito equivalente correspondiente a las muestras de acero patinable con tratamiento previo inicial ( $t=0$ ), es decir, sin posterior exposición atmosférica (Figura 169 a), ha sido asociado a la contribución de la herrumbre.
2. El primer par R/CPE del circuito equivalente utilizado para el ajuste de muestras de acero patinable con tratamiento previo y posterior corrosión atmosférica ( $t=12$  meses) (Figura 169 b), ha sido asociado a la zona externa de la herrumbre. Adicionalmente, el segundo par R/CPE ha sido asociado a la zona interna de la herrumbre.



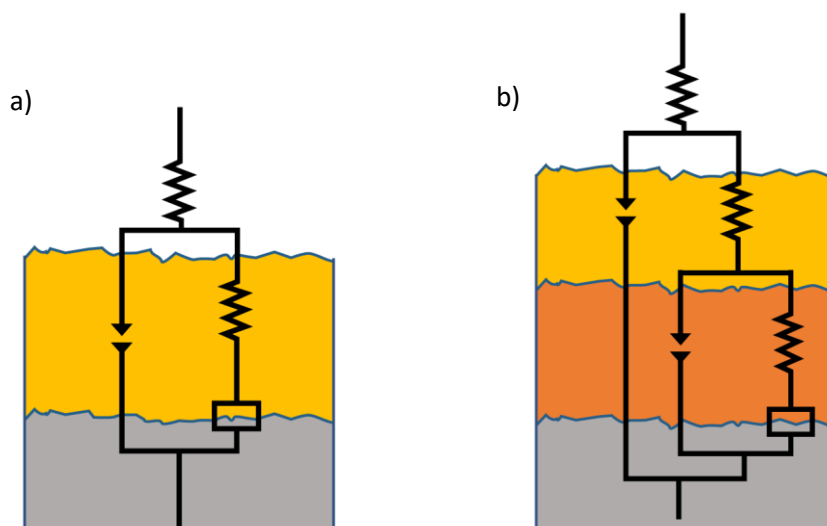


Figura 169. Circuitos equivalentes utilizados en el ajuste de espectros de impedancia para las herrumbres a distintos tiempos de exposición atmosférica a) 0 meses y b) 12 meses

Nuestros resultados de impedancia no nos han permitido relacionar los valores del par  $R/CPE$  al proceso de la transferencia de carga. Se debe fundamentalmente a los bajos exponentes del CPE obtenidos en el ajuste. En la mayoría de las herrumbres, los exponentes de los CPEs son próximos a 0.5, necesarios para ajustar los semicírculos muy aplanados que se observan en los diagramas de Nyquist (ver Tabla 32 y Tabla 50). Por tanto, existe una desviación evidente respecto del exponente de un condensador ideal, es decir, un exponente de 1. Esta desviación puede deberse a varias causas, por ejemplo, la rugosidad de la superficie de la muestra o diferente comportamiento electroquímico de las distintas zonas de la herrumbre. Esto genera heterogeneidades en la distribución de la densidad de corriente alterna [146, 197, 198], especialmente cuando la conductividad del electrolito es baja, influyendo en los valores del condensador a bajas frecuencias [147]. Cuando los valores del exponente son cercanos a 0.5, el CPE representa habitualmente un proceso de difusión semi-infinita, equivalente a una difusión de Warburg [199, 200]. Inicialmente, el sentido físico del CPE existente en los circuitos equivalentes planteados y su conexión con el resto de elementos, no fue modelado como un proceso difusivo, por lo que nos hace pensar que la desviación en el exponente del CPE se debe a la respuesta de la herrumbre como electrodo poroso [151].

Es complicado discernir en el rango de frecuencias medido si la respuesta obtenida del CPE se debe a la existencia de un electrodo poroso, a un proceso de difusión o, incluso, a la presencia de un electrolito sólido. Se debe a que todos ellos, generan un efecto semejante respecto al CPE. Únicamente a muy bajas frecuencias, donde la difusión está limitada por el final de la capa de difusión, se podrían extraer más conclusiones. Si la cola de difusión que se observa en el

diagrama de Nyquist tendiese hacia el eje real correspondería a un proceso de difusión finita con límite de transmisión. Por el contrario, tendería hacia arriba (eje imaginario) en un proceso de difusión finita con límite de reflexión, cuyo comportamiento es típico de electrolitos sólidos [159-161]. Los electrodos porosos deberían proporcionar una respuesta del exponente de la impedancia de difusión de Warburg de la mitad de un electrodo plano, es decir, de 0.25 en lugar de 0.5 [151], lo cual no sucede en los resultados obtenidos en esta tesis. Esta diferencia de comportamiento, es decir, CPEs que describen una herrumbre porosa a mayores frecuencias y una impedancia de Warburg que describe una difusión de electrodo plano a bajas frecuencias, ha sido descrita por Travassos et al. en herrumbres de aceros patinables expuestas en la atmósfera de Sao Paulo [151]. En este trabajo, y basándose en las consideraciones de De Levie para electrodos porosos [201], indican que a altas frecuencias los poros se comportan como de longitud infinita independientemente de su profundidad, ya que la corriente alterna no penetra hasta el fondo del poro. Por el contrario, a bajas frecuencias la corriente penetra hasta el fondo de los poros y el comportamiento correspondería al de un electrodo plano [151, 160, 202].

En este escenario cabría preguntarse entonces por qué no es aparente la transferencia de carga en los espectros de impedancia, ya que en todo proceso corrosivo debe de haber una transferencia de carga que lo propicie. La respuesta podría deberse al fuerte control difusional presente en las herrumbres, lo que implicaría que se observase únicamente el efecto de este paso controlante [203]. De este modo se contemplan dos posibilidades: 1) el proceso de transferencia de carga ocurre en un rango de frecuencias fuera del rango medido, con lo que no aparece en los espectros de impedancia, y 2) el proceso de transferencia de carga solapa con el proceso de difusión a bajas frecuencias debido a que poseen constantes de tiempo semejantes.

### **8.1. Comparación de los resultados de impedancia obtenidos en las pátinas aceleradas**

Las pátinas aceleradas presentan ciertas diferencias entre ellas con respecto a sus características electroquímicas. Estas diferencias son observables tras la aplicación de los tratamientos acelerados de patinado y tras 12 meses expuestas a la atmósfera de Madrid. La diferenciación de las pátinas aceleradas y de la herrumbre natural se ha realizado acorde a la interpretación de los parámetros de ajuste de los circuitos equivalentes expuestos en la Figura 169.

Tras la aplicación de los tratamientos acelerados, a tiempo 0, los ajustes del circuito equivalente en las pátinas aceleradas proporcionan valores de  $R_1$  muy bajos y valores de admitancia de la CPE 1 muy elevados (ver Tabla 32), indicando herrumbres poco resistivas y permeables al paso

del electrolito hasta el metal base. Se ha establecido, como criterio comparativo, el valor de la resistencia R1 de las pátinas, y así establecer un orden descendente de las características resistivas de las herrumbres a tiempo 0.



Por otro lado, tras 12 meses de exposición atmosférica las pátinas aceleradas y la herrumbre natural presentan dos comportamientos distintos asociados a las dos zonas de la pátina diferenciadas por espectroscopía Raman en sección transversal. La zona externa de la herrumbre, modelada con un par R/CPE, presenta valores de resistencia R1 menores y admitancias de la CPE 1 mayores respecto a la zona interna, en la que los valores de las resistencias R2 son mayores y las admitancias de la CPE 2 menores (Figura 170).

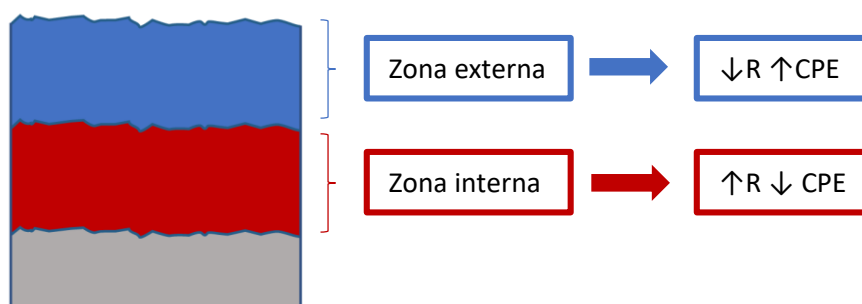
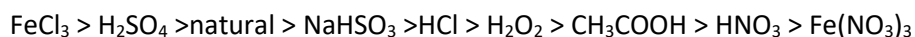
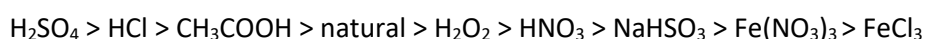


Figura 170. Esquema de las propiedades eléctricas de la herrumbre tras 12 meses de exposición

La zona externa de la herrumbre, donde habitualmente suele localizarse la fase lepidocrocita independientemente del tratamiento de patinado previo, presenta valores bajos de resistencias y elevados de admitancia. Además, existen diferencias en los valores de la resistencia en función de los tratamientos de patinado, mientras que la admitancia se mantiene constante dentro del rango de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$ . El orden de los valores de la resistencia R1 de esta primera zona según los resultados obtenidos del ajuste del circuito equivalente (ver Tabla 50) se corresponde con el siguiente:



Por otro lado, la zona interna de la herrumbre, compuesta generalmente por una mezcla de las fases ferrihidrita y goetita y, adicionalmente akaganeita en el caso de los tratamientos con iones cloruro, presenta resistencias R2 mayores, debido quizás a su mayor compacidad. El orden de los valores de esta segunda resistencia en función de los tratamientos de patinado sería el siguiente (ver Tabla 50):



Los únicos tratamientos en los que se observa que la resistencia de la zona externa  $R_1$  sea superior respecto a la interna  $R_2$  corresponde a las pátinas de  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{NaHSO}_3$  tras 12 meses de exposición atmosférica. En el caso de la pátina de  $\text{NaHSO}_3$ , la resistencia  $R_1$  de la zona externa es mayor que la de la zona interna  $R_2$ . Por el contrario, las resistencias  $R_1$  y  $R_2$  de las zonas externa e interna de la herrumbre de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  son muy similares. Esto puede deberse a que la zona interna no sea compacta y presente poros y grietas que permitan el paso del electrolito.

En zonas no representativas de la herrumbre del tratamiento de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  después de 12 meses de exposición atmosférica se ha observado un comportamiento de la herrumbre distinto al anteriormente estudiado, mostrando gran capacidad protectora. La Figura 171 muestra el circuito equivalente utilizado en el ajuste de esta medida, cuyo significado físico es el mismo que el descrito en la Figura 169 b. La Tabla 69 presenta los valores de ajuste de la zona no representativa comparada con los valores medios obtenidos de las tres medidas de las zonas representativas, mientras que en la Figura 172 se muestran los diagramas de Bode y Nyquist de la zona no representativa con el correspondiente ajuste al circuito equivalente.

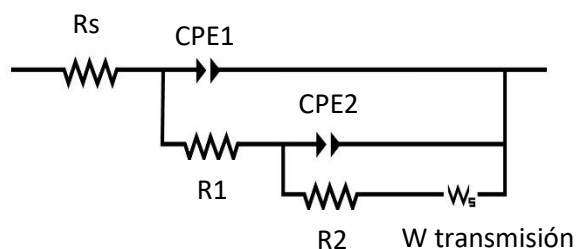
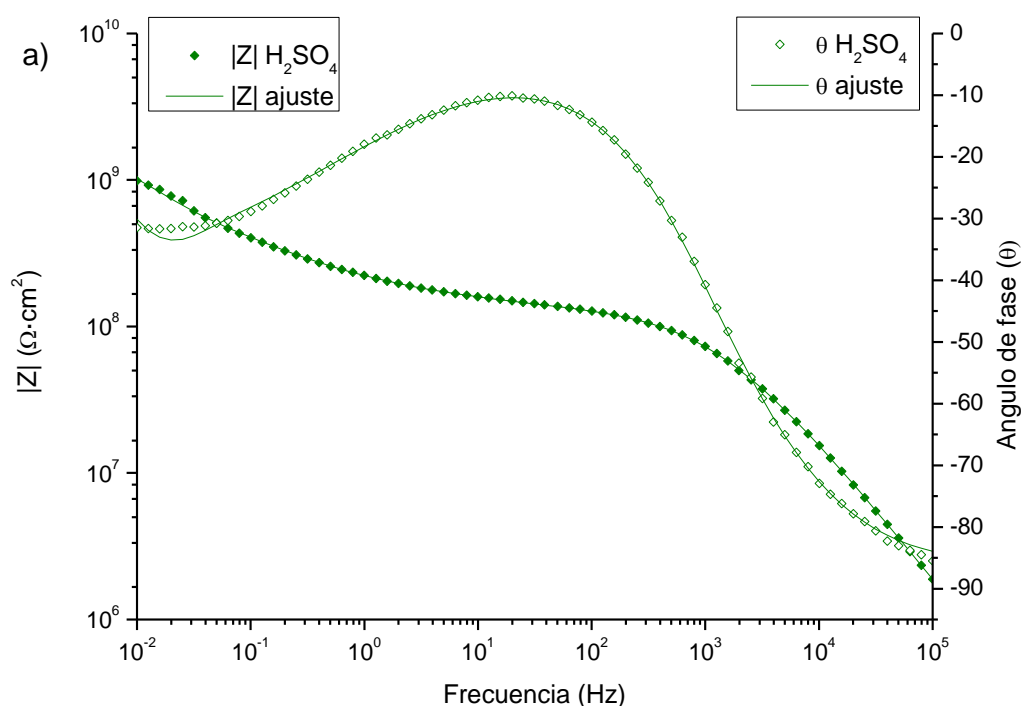


Figura 171. Circuito equivalente utilizado en el ajuste de EIS en zonas no representativas de la herrumbre de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  después de 12 meses de exposición atmosférica

Tabla 69. Valores de los parámetros de ajuste al circuito equivalente de la Figura 169 de la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tras 12 meses de exposición atmosférica para la zona no representativa y valores medios de la misma herrumbre en zonas representativas de la misma

Elemento	Zona no representativa	Zona representativa
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	125	121.9
$\text{CPE } 1\text{-T} (\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{\text{P}-1})$	$1.50 \cdot 10^{-12}$	$7.88 \cdot 10^{-6}$
$\text{CPE } 1\text{-P}$	0.96	0.54
$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$4.36 \cdot 10^7$	212.17
$\text{CPE } 2\text{-T} (\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{\text{P}-1})$	$6.20 \cdot 10^{-11}$	$4.19 \cdot 10^{-4}$
$\text{CPE } 2\text{-P}$	0.58	0.63
$R_2 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$8.75 \cdot 10^7$	1497
$W_s\text{-R} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$1.47 \cdot 10^9$	147275
$W_s\text{-T} (\text{s})$	57.46	29.4
$W_s\text{-P}$	0.4452	0.71
$\chi^2$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$



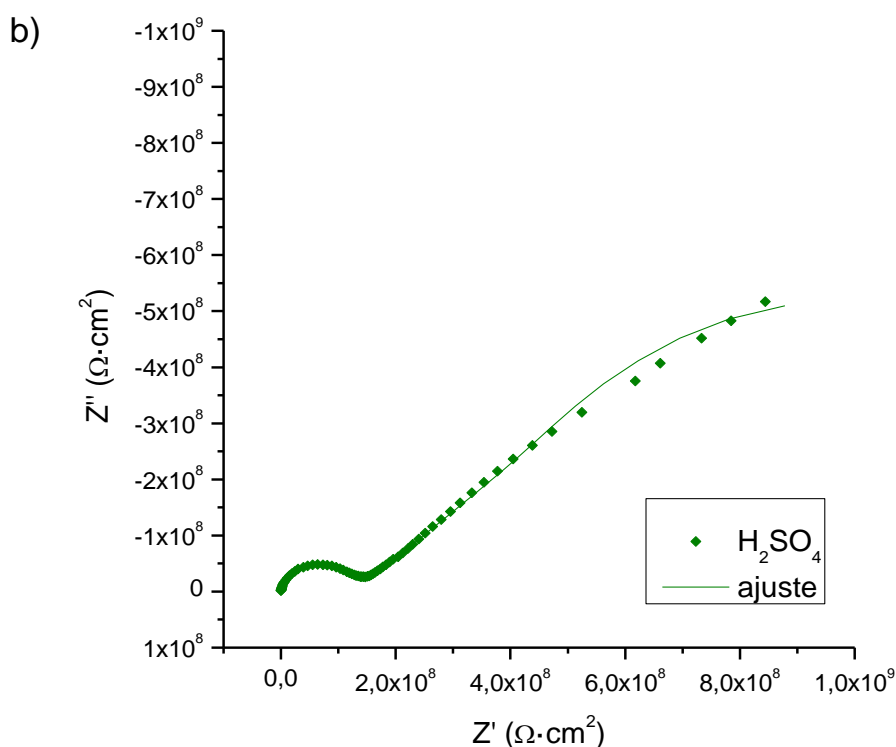


Figura 172. Espectros de impedancia y ajuste al circuito equivalente del tratamiento de  $H_2SO_4$  tras 12 meses de exposición atmosférica a) diagrama de Bode y b) diagrama de Nyquist

Los bajos valores de las admitancias CPE1 y 2, y los altos valores de las resistencias R1 y R2 muestran una herrumbre adherente y compacta de gran resistencia a la penetración del electrolito. Surge la duda de la asignación de cada par R/CPE, sin embargo, dado el bajo coeficiente CPE-P 2 y su baja admitancia CPE-T 1 y 2, parecen indicar de nuevo que no se trata de un proceso de transferencia de carga sino de la respuesta de la herrumbre.

En general, los valores obtenidos de los parámetros eléctricos existentes en los circuitos equivalentes planteados para la evaluación de acero herrumbres generadas con tratamientos de patinado son muy variables. Se debe a que dependen tanto del tratamiento previo de patinado como de los parámetros climáticos y de contaminación de la atmósfera en la que se desarrolla la pátina inicial. Adicionalmente, puesto que se ha utilizado un dispositivo electroquímico novedoso en el análisis de herrumbres, se ha tenido cierta cautela en la comparación de los resultados obtenidos con aquellos existentes en la bibliografía, como es el propuesto por Kihira [105]. No obstante, el dispositivo es de gran utilidad para la realización de medidas *in situ*, según se ha demostrado en el apartado de medidas sobre obra real, y permite establecer comparaciones y diferencias entre las herrumbres analizadas.

## 8.2. Resultados de EIS obtenidos en laboratorio vs. *in situ*

El dispositivo utilizado para realizar las medidas de EIS, basado en un electrolito gelificado, es de gran utilidad dado que ha permitido realizar tanto medidas en laboratorio como medidas en obra real, es decir, *in situ*. Habitualmente, los ensayos en laboratorio suelen realizarse con un electrolito líquido, lo que dificultaba su extrapolación a la medida en obra real. De ahí la importancia a la hora de poder comparar los resultados en laboratorio con los obtenidos *in situ*.

Los espectros de impedancia obtenidos de las medidas realizadas *in situ* sobre obra real (apartado Largos tiempos de exposición: medidas *in situ*, del capítulo de Resultados, ver pág. 207) se han ajustado utilizando los mismos circuitos equivalentes que fueron empleados en el análisis de aceros con tratamiento de patinado inicial y después de 12 meses de exposición atmosférica (Figura 173). Al igual que ocurría en las herrumbres analizadas en laboratorio, el proceso de difusión es la etapa limitante del proceso corrosivo, ya que los valores de  $W_s$ -R son muy superiores respecto a las resistencias y los ángulos de fase apenas llegan a  $45^\circ$ . En muchos de estos ajustes surgen las mismas dudas que en los análisis de las herrumbres obtenidas con tratamiento de patinado y exposición atmosférica posterior: los valores de los exponentes de los CPEs son próximos a 0.5, sobre cuyo significado ya se ha discutido previamente.

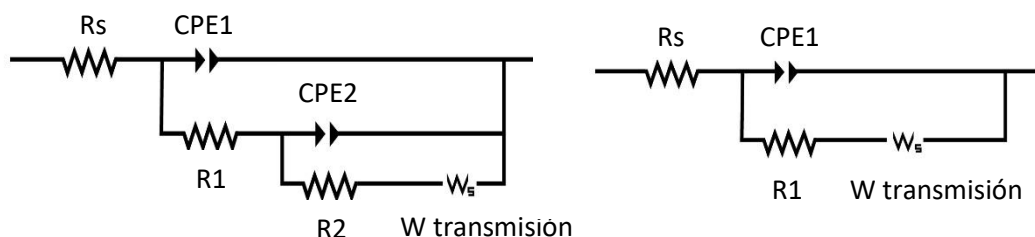


Figura 173. Circuitos equivalentes utilizado en el ajuste de los espectros de impedancia obtenidos *in situ* en obra real

Cada obra ha sido analizada atendiendo a sus características propias según su geometría, los tratamientos acelerados aplicados, las intervenciones de restauración etc. Se han analizado distintas zonas en cada obra, obteniéndose distintos valores de los parámetros eléctricos en los ajustes de impedancia realizados. La Tabla 70 muestra los valores obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia en las obras estudiadas. De manera genérica, se ha utilizado el valor de R pat 1 para hacer referencia a la resistencia de la herrumbre medida en un plano lateral, mientras que la R pat 2 es la resistencia de la herrumbre medida en una zona techada.

Tabla 70. Valores de la R pat en distintas zonas de análisis de las obras estudiadas. R pat 1 en plano vertical y R pat 2 en zona techada

Obra	Once Módulo	Espacios para el deseo	Templo	Zenon	Puerta a la tolerancia
<b>Año de realización</b>	1971	2003-2004	2003	1980	2005
<b>Tipo de atmósfera</b>	Urbano	Urbano	Urbano	Urbano	Rural
<b>Tratamiento superficial</b>	Ninguno	Recubrimiento soluble en alcohol	Patinado HCl	Cera de color negro	Patinado HNO <sub>3</sub>
<b>R pat 1 (<math>\Omega \cdot \text{cm}^2</math>)</b>	2637	3326	639	13543	1108
<b>Espesor 1 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	103.7	40.75	27	66.43	63.65
<b>R pat 2 (<math>\Omega \cdot \text{cm}^2</math>)</b>	816.5	1435	567.6	13000	
<b>Espesor 2 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	43.1	50.18	28		

Es difícil establecer conclusiones contundentes, ya que se desconoce la historia completa de las obras, es decir, el proceso de realización, la periodicidad de las prácticas de mantenimiento de retirada de hojas, si se han utilizado cepillos para retirar la suciedad, o bien si se ha producido algún incidente relevante. Esta información permitiría establecer conclusiones de mayor relevancia, por este motivo es importante que se documente bien la historia de las obras. Atendiendo a la información de la que se dispone, las obras sobre las que pueden haber aplicado algún tipo de recubrimiento de tipo orgánico poseen mayor resistencia eléctrica de la herrumbre, ya que estos recubrimientos bloquearían los poros de la misma impidiendo el paso del electrolito. Además, la orientación techada perjudica el desarrollo de la pátina a una herrumbre protectora con independencia de la obra real evaluada, puesto que impide la alternancia de la humectación y secado de la herrumbre. El tiempo de exposición a la atmósfera es también un factor de gran importancia en la resistencia de las herrumbres, ya que se observa que cuanto mayor es el tiempo de exposición, mayor es la resistencia de la herrumbre.

Puesto que los tratamientos acelerados de patinado se han realizado emulando las mismas condiciones que emplean los escultores y herreros en sus talleres, y debido a que las condiciones de exposición atmosférica de las muestras preparadas en laboratorio y las obras reales son muy



similares, es posible establecer comparaciones de los resultados experimentales obtenidos en laboratorio e *in situ*.

Los valores de las resistencias R1 y R2 de las herrumbres analizadas en laboratorio, es decir, las muestras de la presente tesis (acero patinable con tratamiento de patinado previo y posterior exposición atmosférica), son, en general, inferiores respecto a los valores de las resistencias de la herrumbre obtenidas en las obras reales estudiadas. Desde el punto de vista de la exposición atmosférica, es lógico puesto que las obras de acero patinable llevan mayor tiempo expuestas a la atmósfera (> 10 años).

La Tabla 70, mostrada anteriormente, también presenta los valores de espesor de la herrumbre en cada una de las obras estudiadas. Las obras reales analizadas en el museo al aire libre de Leganés están expuestas a una atmósfera urbana semejante a la de Madrid, es decir, la empleada en los ensayos de exposición atmosférica de la presente tesis. Los espesores de la herrumbre de estas obras reales son, en general, superiores respecto a la herrumbre natural formada después de 24 meses de exposición a la atmósfera de Madrid (30  $\mu\text{m}$ ). Este dato no debería resultar sorprendente puesto son obras de acero patinable expuestas a la atmósfera durante más de 24 meses. La herrumbre del plano vertical de la obra *Once Módulo* (sin tratamiento de patinado) destaca por ser la de mayor espesor, mientras que las pátinas de la obra *Templo* destacan por ser las de menor espesor, con valores cercanos a los de la herrumbre natural tras 24 meses de exposición.

El proceso de corrosión atmosférica del acero patinable es complejo y depende de muchos factores. El tipo de atmósfera a la que están expuestas las obras reales es semejante, ya que la mayoría de ellas se encuentran dentro del museo al aire libre de Leganés, sin embargo, también influyen otros factores como la geometría de la obra, orientación dentro de la misma, ventilación etc. Estas últimas características son las que diferencian a unas obras de otras y pueden tener gran influencia en el desarrollo de una herrumbre protectora [14, 16, 70]. No obstante, es necesario destacar que, dado el tipo de atmósfera de exposición, no se considera actualmente que ninguna de las obras esté en un riesgo de deterioro tal que pueda comprometer su conservación.

### **8.3. Ajustes alternativos, modelos de transmisión lineal**

Como se comentaba en la discusión de las propiedades electroquímicas de las herrumbres, los bajos valores obtenidos en los exponentes del CPE junto con el control difusivo observado en la herrumbre y la presencia de poros, ha impulsado la búsqueda de métodos de ajuste menos

habituales que proporcionaran mayor información, como son los modelos de transmisión lineal. Estos modelos son elementos distribuidos cuya fórmula matemática describe funciones empíricas, y se utilizan cuando los elementos pasivos no representan la respuesta de los espectros de impedancia. Aunque no son normalmente utilizados con este fin, elementos como la impedancia de Warburg o el CPE se derivan de modelos de transmisión lineal en el que se describen respectivamente procesos de difusión lineal y unidimensional y funciones de admitancia con un exponente cuyo valor es empírico [200]. Por tanto, se ha recurrido a estos modelos para describir, entre otros, procesos electroquímicos en materiales porosos [204]. Como por ejemplo los trabajos de Nishikata et al. [205, 206], en los que utilizaron líneas de transmisión para el ajuste de los resultados de impedancia de acero patinable obtenidos en condiciones de inmersión con electrolitos de capa fina.

Una vez que se conoce el sistema medido, acero patinable con capa de productos de corrosión, lo ideal sería desarrollar una fórmula matemática que describiese los procesos característicos de nuestro sistema, como ya fue propuesto por Grassini et al. [133] y Fajardo et al. [207]. Sin embargo, esta formulación queda lejos de los objetivos de la tesis, con lo que se utilizará el modelo de transmisión lineal más semejante a nuestro sistema metal/herrumbre. Debido a la gran cantidad de modelos disponibles la selección del más adecuado es complicada [208], por ello se han estudiado los modelos de transmisión lineal disponibles en el programa Zview. Este programa ha sido el utilizado para el ajuste de los espectros de impedancia.

Los modelos de transmisión lineal para superficies porosas describen líneas equipotenciales perpendiculares a la superficie del metal [202]. Existen dos ramas, una interna representativa del poro y otra externa representativa del material del electrodo. Según las características del metal se asignan distintos modelos con R, C y CPE a las impedancias que componen las dos ramas. El modelo más sencillo es el que simula los poros de manera cilíndrica, como el esquema de la línea de transmisión que se muestra en la Figura 174.

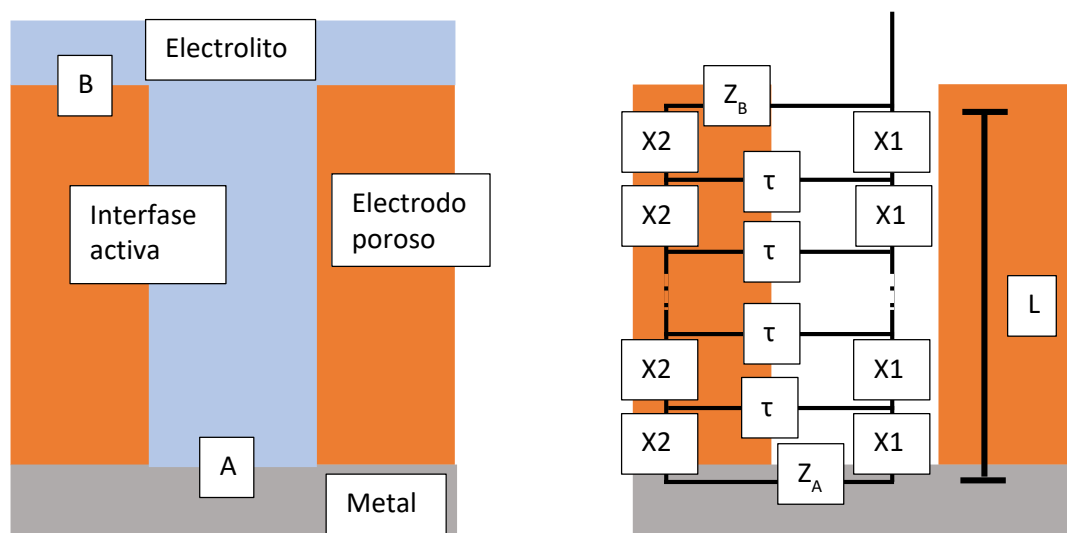


Figura 174. Adaptada de *Gamry technical notes*, esquema de la distribución de líneas equipotenciales de los modelos de transmisión lineal.  $Z_A$  y  $Z_B$  = impedancias de las interfases A y B,  $X_1$  = impedancia del electrolito,  $X_2$  = impedancia del material poroso,  $\tau$  = impedancia de la pared del poro,  $L$  = longitud de la línea de transmisión

Existen modelos más complejos que simulan poros con una superficie irregular donde la distribución de las líneas de transmisión no es equipotencial. Además, a diferencia de los poros cilíndricos, los parámetros de impedancia no están uniformemente distribuidos [200]. Sin embargo, este tipo de modelos no se encuentran disponibles en el paquete de trabajo del programa Zview.

El modelo más conocido y, por tanto, el más empleado para modelar la presencia de poros cilíndricos es el propuesto por De Levie [201, 209]. En este modelo la impedancia del material poroso es despreciable (electrodo conductor) y las interfases son consideradas aislantes, con lo que su impedancia tiende a infinito [200]. Esto se observa en el esquema de la Figura 174, donde  $X_2 = 0$  y  $(Z_A \text{ y } Z_B) \rightarrow \infty$ . Esta situación no describe el comportamiento de la herrumbre, ya que no se trata de un electrodo conductor y tanto la base como las paredes del poro no son aislantes, puesto que se producen reacciones electroquímicas en ambas superficies.

Otros elementos distribuidos incluidos en el programa Zview incluyen los modelos propuestos por Bisquert [210-212], Paasch [213], Nishikata [205], Franceschetti [214] o Srinivasan [215]. Sin embargo, ninguno de ellos describe las condiciones del sistema de una herrumbre poco conductora y reactiva. Finalmente, en un compromiso entre las posibilidades de ajuste y los datos del sistema disponibles, el elemento distribuido que mejor se asemeja a las características de una herrumbre, es el denominado Tipo 7 dentro del programa Zview. La boca del poro ( $Z_B$ ) y la impedancia del material poroso ( $X_2$ ) son modeladas con una CPE, mientras que la impedancia

del electrolito (X1) es modelada con una resistencia. El circuito equivalente utilizado es el descrito en la Figura 175.

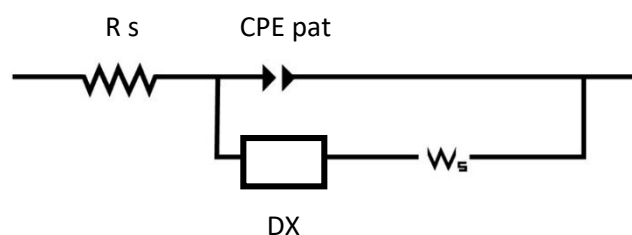
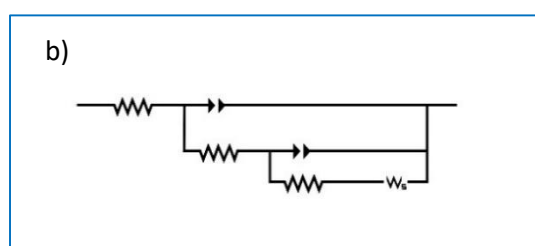
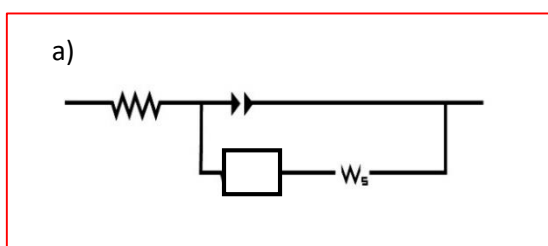


Figura 175. Circuito equivalente utilizado en el ajuste de herrumbres con modelo de transmisión lineal donde  $R_s$  es la resistencia no compensada del sistema, CPE pat es el elemento de fase constante de la pátina, DX es el elemento distribuido y  $W_s$  es la impedancia de Warburg

La aplicación de modelos de transmisión lineal para simular herrumbres porosas requiere de un análisis minucioso, dado que en ocasiones los resultados obtenidos pueden resultar dispares. No obstante, si la simulación es acertada, los ajustes a los resultados de impedancia son muy buenos, lo que aporta conocimiento respecto al comportamiento de la herrumbre. Si se comparan los ajustes obtenidos a partir de líneas de transmisión con los ajustes mostrados previamente a partir del circuito equivalente, se observa la notable mejora del ajuste con el modelo de transmisión lineal, aumentando el parámetro  $\chi^2$  en un orden de magnitud. Esto es especialmente notorio en la región situada a bajas frecuencias. La Figura 176 c y d muestra los diagramas de Bode y Nyquist de la herrumbre de  $\text{HNO}_3$  después de 12 meses de exposición atmosférica, estos espectros se utilizan como ejemplo genérico para observar la diferencia en el ajuste de los dos circuitos equivalentes propuestos en la Figura 176 a y b.



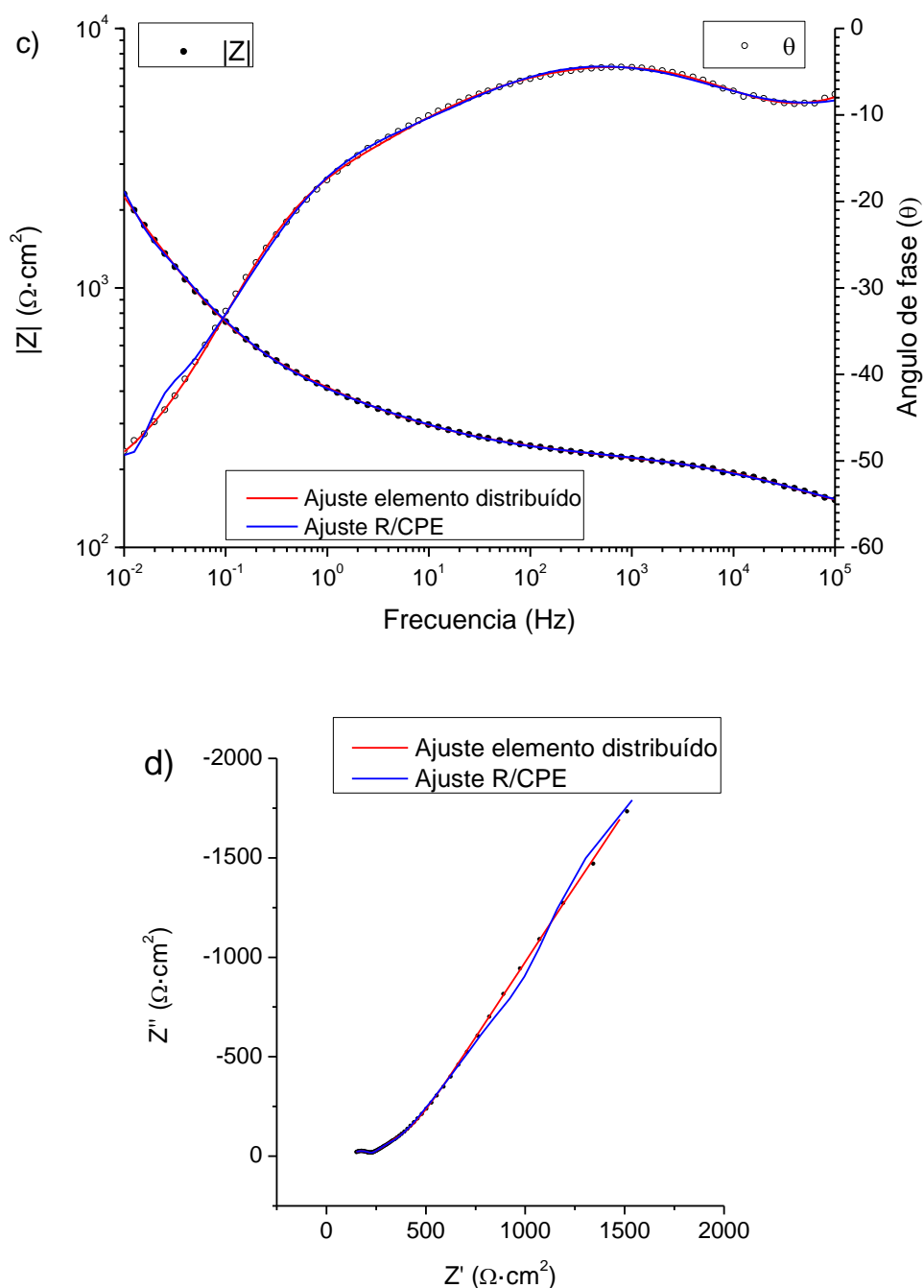


Figura 176. a) Circuito equivalente de ajuste con modelo de transmisión lineal, b) circuito equivalente de ajuste con resistencias y CPE, c) diagrama de Bode con los correspondientes ajustes de la herrumbre de  $\text{HNO}_3$  tras 12 meses de exposición atmosférica y d) diagrama de Nyquist con los correspondientes ajustes de la herrumbre de  $\text{HNO}_3$  tras 12 meses de exposición atmosférica

En este ajuste con elementos distribuidos se obtiene que la resistencia del electrolito en el interior del poro es muy baja, con un valor de  $10.86 \, \Omega$ . La superficie del poro se comporta como un condensador con una admitancia de  $5.54 \cdot 10^{-5}$  y un exponente del CPE de 0.75. Por otro lado,

el interior del poro permite a su vez la difusión con una admitancia menor de  $1.05 \cdot 10^{-3}$  y un exponente del CPE de 0.53.

Un mayor desarrollo de los elementos distribuidos y, sobre todo, la formulación de un modelo de transmisión lineal específico para herrumbres sobre acero patinable, sería una herramienta de gran potencial para el análisis de la complejidad de las pátinas; y podría arrojar luz respecto a la contribución de poros y grietas en la respuesta electroquímica del sistema acero/herrumbre.

# Conclusiones





Las pátinas formadas por los tratamientos acelerados estudiados tras dos años de exposición en una atmósfera moderadamente contaminada y en un clima seco, ejercen un efecto barrera sobre el acero patinable, disminuyendo su tasa de corrosión respecto al mismo material sin ningún tratamiento previo.

Atendiendo al objetivo principal de esta tesis, se refuta la hipótesis inicial planteada y se determina que, en la atmósfera urbana de Madrid y después de 24 meses de exposición atmosférica, los tratamientos de patinado no producen efectos negativos en la tasa de corrosión, por lo que no se considera un riesgo apreciable para la conservación de las obras. Incluso, algunos de los tratamientos de patinado como son el de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , generan pátinas que ejercen un efecto positivo sobre el acero, disminuyendo su tasa de corrosión respecto a un acero expuesto sin herrumbre acelerada.

Atendiendo a los objetivos transversales se ha concluido lo siguiente:

- Los tratamientos de patinado no parecen tener influencia en el mecanismo de corrosión; los resultados obtenidos tras 24 meses de exposición indican gran similitud en el desarrollo de las herrumbres, tanto de la natural como de las aceleradas. Se ha planteado como hipótesis un paso intermedio en el mecanismo de corrosión, basada en los resultados experimentales y en datos bibliográficos; dicho paso intermedio implica la formación de ferrihidrita reducida una vez que el electrolito ha penetrado en la herrumbre, permitiendo que la reacción anódica y catódica se desacoplen.
- Las fases identificadas por distintas técnicas de caracterización son las que se encuentran de forma habitual como productos de corrosión atmosférica del acero: lepidocrocita, goetita, ferrihidrita y magnetita. Pese a que la atmósfera de exposición está libre de cloruros, se ha identificado akaganeita en aquellas herrumbres cuyo tratamiento de patinado incluía iones cloruro ( $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$ ); esta fase se forma debido al aporte externo de cloruros y su proporción en la herrumbre disminuye con el tiempo. En las condiciones estudiadas, no se ha observado que la akaganeita tenga un efecto negativo en la capacidad protectora de las pátinas. Además, se ha detectado goetita de manera muy abundante en las herrumbres generadas por los tratamientos con iones nitratos, es decir,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{HNO}_3$ . La formación de esta fase ha resultado sorprendente, puesto que no está descrito en la literatura la relación entre nitratos y goetita. Se ha planteado como hipótesis la formación de una herrumbre verde de nitratos cuya morfología facilite la formación de goetita.

- Se ha revelado la necesidad de utilizar técnicas de análisis complementarias para obtener una información fidedigna de la herrumbre. La difracción de rayos X permite identificar y cuantificar fases mientras que la espectroscopía Raman permite identificar fases cristalinas no visibles en DRX debido a su pequeño tamaño de cristal. Además, la información proporcionada por el mapeo por espectroscopía Raman en la sección transversal de la herrumbre ha sido imprescindible para poder determinar la presencia de ferrihidrita en la muestra, la cual no se había identificado por otras técnicas de análisis, y para realizar un análisis completo de los espectros de impedancia.
- La herrumbre natural, utilizada como referencia en este estudio, es muy similar a las pátinas de los tratamientos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ya que en un inicio estos compuestos apenas corroían el acero patinable. Las diferencias en composición entre la herrumbre natural y el resto de pátinas aceleradas se van atenuando con el tiempo de exposición. Tras la aplicación de los tratamientos, son estos los que tienen la principal influencia en el proceso de corrosión. No obstante, conforme aumenta el tiempo de exposición son las características ambientales las que dominan el proceso de corrosión, y los tratamientos iniciales tienen cada vez menos peso en las características de las herrumbres.
- Las pátinas generadas por los distintos tratamientos acelerados de patinado presentan diferencias muy significativas en su apariencia a bajos tiempos de exposición atmosférica. Después de 24 meses de exposición atmosférica todavía se aprecian ciertas diferencias entre las pátinas aceleradas y la herrumbre natural. Sin embargo, conforme aumenta el tiempo de exposición, las pátinas son visualmente más similares y sus colores confluyen hacia una misma tonalidad.
- El dispositivo electroquímico utilizado en este estudio está basado en un electrolito de tipo gel, lo cual permite su portabilidad. Se ha comprobado que el dispositivo es apto para su uso en acero patinable, además, ha sido de gran utilidad para realizar medidas *in situ* y estudios sobre obra real.

Las probetas con pátinas aceleradas continúan expuestas en la atmósfera de Madrid, de este modo será posible continuar el estudio de su evolución en un futuro.

De manera general, este trabajo ha permitido conocer por primera vez la formación y evolución inicial de las pátinas aceleradas generadas sobre acero patinable en condiciones comparables a su uso real por artistas y herreros. La información obtenida tiene aplicación directa para la conservación de escultura contemporánea de acero patinable, permitiendo una colaboración más estrecha entre los profesionales del arte y la ciencia de materiales.

# Líneas de trabajo futuras

El diseño experimental de este trabajo ha previsto un estudio a largo plazo, con lo que la línea de trabajo fundamental continúa con el análisis de la evolución de las herrumbres. De este modo, será posible realizar un seguimiento de la evaluación de las pátinas generadas por la aplicación de los distintos tratamientos acelerados, y permitirá comparar los resultados con una herrumbre natural como referencia. Los estudios a tiempos de exposición mayores permitirán valorar si la tasa de corrosión de las herrumbres estudiadas tiende a igualarse con el paso del tiempo, o si por el contrario alguno de los tratamientos acelerados presenta una tasa de corrosión distinta a la de la herrumbre natural. Igualmente, se podrá comprobar si la composición y estructura de las pátinas se iguala en todos los casos por efecto de la exposición ambiental, o si bien se presentan características particulares para cada tratamiento.

Los resultados presentados han puesto en evidencia que las pátinas aceleradas no son perjudiciales en la atmósfera urbana de Madrid. Sin embargo, no ha sido objeto de estudio la evolución de las herrumbres en otras atmósferas. Una de las posibles líneas futuras es el estudio de las pátinas en otros ambientes, especialmente el marino e industrial debido a su corrosividad; para ello, la pátina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ha mostrado resultados prometedores para iniciar nuevas líneas de investigación.

Por otro lado, como consecuencia de los resultados obtenidos, se han planteado nuevas hipótesis las cuales no se han podido verificar experimentalmente, ya que no entraba dentro de los objetivos de la tesis. Por tanto, hay ciertos aspectos que sería interesante estudiar más a fondo, como son:

- Relación entre la aplicación de nitratos y la formación de goetita.  
Se ha comprobado que existe una gran correlación entre la aplicación de nitratos y la formación de grandes cantidades de goetita. Para conocer el mecanismo que favorece esta reacción sería necesario estudiar las condiciones experimentales que favorecen la formación de goetita, añadiendo distintas concentraciones de nitratos y modificando el pH de la disolución de partida.
- Conductividad de las fases presentes en la herrumbre, especialmente ferrihidrita.  
La conductividad de las fases de la herrumbre tiene gran influencia en el mecanismo de corrosión, ya que puede causar el desacoplamiento de las reacciones anódica y catódica. Así mismo, la conductividad está determinada, entre otros factores, por el tamaño de cristal. Para conocer las características de las fases presentes en la herrumbre es

necesario realizar los análisis en la propia herrumbre, ya que los análisis de muestras sintéticas no siempre reproducen las condiciones reales. Por este motivo sería de gran interés medir la conductividad de las fases en la sección transversal, y así conocer la implicación que pudieran tener en el mecanismo de corrosión.

- Estructura del Cr en la ferrihidrita.

Se ha planteado como hipótesis que la ferrihidrita enriquecida en Cr pueda ser precursora de la fase Cr goetita. Los resultados obtenidos en el sincrotrón SOLEIL indican la posibilidad de esta hipótesis, no obstante, dichos resultados requieren de un análisis más exhaustivo. Para avanzar en esta hipótesis es necesario conocer la disposición del Cr en la herrumbre, y comprobar si efectivamente las fases ferrihidrita y goetita presentan la misma estructura.

# Referencias bibliográficas

- [1] M. Morcillo, I. Díaz, B. Chico, H. Cano y D. de la Fuente, "Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review," *Corrosion Science*, vol. 83, pg. 6-31, 2014.
- [2] D. C. Cook, "Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments," *Corrosion Science*, vol. 47, pg. 2550-2570, 2005.
- [3] Z. Wang, J. Liu, L. Wu, R. Han y Y. Sun, "Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments," *Corrosion Science*, vol. 67, pg. 1-10, 2013.
- [4] I. Díaz, H. Cano, B. Chico, D. De La Fuente y M. Morcillo, "Some clarifications regarding literature on atmospheric corrosion of weathering steels," *International Journal of Corrosion*, vol. 2012, art. nº 812192, 2012.
- [5] M. Morcillo y B. Chico, Eds., *La corrosión atmosférica del acero al carbono en ambientes costeros*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2018.
- [6] E. Bernardi, I. Vassura, S. Raffo, L. Nobili, F. Passarini, D. de la Fuente y M. Morcillo, "Influence of inorganic anions from atmospheric depositions on weathering steel corrosion and metal release," *Construction and Building Materials*, vol. 236, art. nº 117515, 2020.
- [7] T. Murata, "Weathering Steel," en *Uhlig's Corrosion Handbook*, R. W. Revie, Ed., Nueva York: John Wiley & Sons, 2000.
- [8] C. Larrabee y S. Coburn, "The atmospheric corrosion of steels as influenced by changes in chemical composition," en *International Congress of Metallic Corrosion*, Londres, 1962.
- [9] I. Díaz, H. Cano, D. de la Fuente, B. Chico, J. M. Vega y M. Morcillo, "Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity," *Corrosion Science*, vol. 76, pg. 348-360, 2013.
- [10] I. Díaz, H. Cano, D. Crespo, B. Chico, D. de la Fuente y M. Morcillo, "Atmospheric corrosion of ASTM A-242 and ASTM A-588 weathering steels in different types of atmosphere," *Corrosion Engineering Science and Technology*, vol. 53, pp. 449-459, 2018.
- [11] J. Scott, "Conservation of weathering steel sculpture," en *Saving the twentieth century: the degradation and conservation of modern materials*, Ottawa, 1991.
- [12] Z. Almuedo y X. Mas-Barberà, "La conservación preventiva de la escultura monumental contemporánea al aire libre. Un problema y un deber de todos," en *Conservación de Arte Contemporáneo 13ª Jornada*, Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía Eds., 2012.
- [13] W. P. Gallagher, "The Performance of Weathering Steel in Sculpture," *Materials Performance*, vol. 40, pg. 58-61, 2001.
- [14] M. Morcillo, I. Díaz, H. Cano, B. Chico y D. de la Fuente, "Atmospheric corrosion of weathering steels. Overview for engineers. Part I: Basic concepts," *Construction and Building Materials*, vol. 213, pg. 723-737, 2019.
- [15] S. Golfomitsou, "The role of conservation in new contemporary art installations in new contexts: The case of Richard Serra's East–West/West–East in Qatar," *Studies in Conservation*, vol. 61, pg. 55-60, 2016.
- [16] M. Morcillo, I. Díaz, H. Cano, B. Chico y D. de la Fuente, "Atmospheric corrosion of weathering steels. Overview for engineers. Part II: Testing, inspection, maintenance," *Construction and Building Materials*, vol. 222, pg. 750-765, 2019.
- [17] D. Pullen y J. Heuman, "Modern and Contemporary Outdoor Sculpture Conservation: Challenges and Advances," *Conservation: the Getty Conservation Institute newsletter*, vol. 22, pg.4-9, 2007.

- [18] V. Bongiorno, S. Campodonico, R. Caffara, P. Piccardo y M. M. Carnasciali, "Micro-Raman spectroscopy for the characterization of artistic patinas produced on copper-based alloys," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, pg. 1617-1622, 2012.
- [19] A. Crespo, B. Ramírez y E. Cano, "Artificial patinas in contemporary weathering steel sculpture," en *V International Conference of Youth in Conservation of Cultural heritage*, Madrid, 2016.
- [20] M. P. Casaletto, V. Figà, A. Privitera, M. Bruno, A. Napolitano y S. Piacente, "Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by "green" extracts of *Brassica campestris*," *Corrosion Science*, vol. 136, pg. 91-105, 2018.
- [21] D. Watkinson, "Preservation of metallic cultural heritage," en *Shreir's Corrosion*, T. Richardson, Ed., Países Bajos: Elsevier, 2010.
- [22] J. Scott, (21/07/1998), *Cor-ten steel sculpture*, [Online], Disponible en: <https://cool.culturalheritage.org/byform/mailling-lists/cdl/1998/0884.html>
- [23] W. P. Gallagher, (22/07/1998), *Cor-ten steel sculpture*, [On line], Disponible en: <https://cool.culturalheritage.org/byform/mailling-lists/cdl/1998/0885.html>
- [24] K. Holbrow y R. Cull, *Outdoor sculpture*, [Online], Disponible en: [http://www.conservation-wiki.com/wiki/Outdoor\\_Sculpture#ref1](http://www.conservation-wiki.com/wiki/Outdoor_Sculpture#ref1)
- [25] C. Chemello, E. Cano, A. Crespo, P. Mardikian y C. Patterson, "Conservation and Investigation of Cometh the Sun: A Monumental Weathering Steel Sculpture," en *International Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group*. C. Chemello, L. Brambilia y E. Josehp, Eds., Neuchâtel: International Council of Museums – Committee for Conservation (ICOM-CC) and Haute Ecole Arc Conservation-restauration (HE-Arc CR), 2019.
- [26] L. Hickey-Friedman, *Broken Obelisk: A Conservation Case Study*, [Online], Disponible en: [http://www.getty.edu/conservation/publications\\_resources/newsletters/22\\_2/news\\_in\\_cons2.html](http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/22_2/news_in_cons2.html)
- [27] D. Martín, (01/07/2012), "*Reto al viento*", *sometida a un intenso tratamiento de restauración*, [Online], Disponible en: <http://domingomartin.blogspot.com/2012/07/reto-al-viento-sometida-un-intenso.html>
- [28] Petra Restauración, (2012) *Eliminación de graffitis y creación de una nueva capa de oxidación en una escultura de acero corten de Nestor Basterretxea*, [Online], Disponible en: <http://www.petrarestauracion.com/obras/restauracion-arte-contemporaneo/escultura-de-nestor-basterretxea-vitoria-gasteiz>
- [29] G. Glueck, "Sculptor's Ordeal With Steel: It's Pretty but Temperamental," en *The New York Times*, <https://www.nytimes.com/1991/08/22/arts/sculptor-s-ordeal-with-steel-it-s-pretty-but-temperamental.html>, 22/08/1991.
- [30] J. Aramendia, "Analytical diagnosis of the conservation state of weathering steel exposed to urban atmospheres ", Tesis doctoral, Dpto. Química analítica, Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea, 2013.
- [31] J. Aramendia, L. Gomez-Nubla, L. Bellot-Gurlet, K. Castro, C. Paris, P. Colomban y J-M. Madariaga, "Protective ability index measurement through Raman quantification imaging to diagnose the conservation state of weathering steel structures," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 45, pg. 1076-1084, 2014.
- [32] J. Aramendia, L. Gomez-Nubla, K. Castro y J. M. Madariaga, "Structural and chemical analyzer system for the analysis of deposited airborne particles and degradation compounds present on the surface of outdoor weathering steel objects," *Microchemical Journal*, vol. 123, pg. 267-275, 2015.
- [33] E. Angelini, S. Grassini, M. Parvis y F. Zucchi, "An in situ investigation of the corrosion behaviour of a weathering steel work of art," *Surface and Interface Analysis*, vol. 44, pg. 942-946, 2012.

- [34] E. Angelini, D. Assante, S. Grassini y M. Parvis, "EIS measurements for the assessment of the conservation state of metallic works of art," *International Journal of Circuits, Systems and Signal Processing*, vol. 8, pg. 240-245, 2014.
- [35] E. Ruíz de Arcaute, "El Peine del Viento de Eduardo Chillida. Una revisión crítica de los estudios realizados para su conservación," en *Conservación de Arte Contemporáneo 9ª Jornada*, Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía Eds., 2008.
- [36] P. Decker, S. Brüggerhoff y G. Eggert, "To coat or not to coat? The maintenance of Cor-Ten® sculptures," *Materials and Corrosion*, vol. 59, pg. 239-247, 2008.
- [37] G. Tranchida, F. D. Franco, B. Megna y M. Santamaria, "Semiconducting properties of passive films and corrosion layers on weathering steel," *Electrochimica Acta*, vol. 354, art. nº 136697, 2020.
- [38] M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano y T. Misawa, "The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century," *Corrosion Science*, vol. 36, pg. 283-299, 1994.
- [39] T. Misawa, T. Kyuno, W. Suëtaka y S. Shimodaira, "The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels," *Corrosion Science*, vol. 11, pg. 35-48, 1971.
- [40] P. Albrecht y A. H. Naeemi, "Performance of Weathering Steel in Bridges," *Transportation Research Board, National Cooperative Hyway Research Program*, Washington, EE.UU., Inf. Tec. 272, 1984.
- [41] T. Misawa, "The thermodynamic consideration for Fe-H<sub>2</sub>O system at 25°C," *Corrosion Science*, vol. 13, pg. 659-676, 1973.
- [42] S. Hoërlé, F. Mazaudier, P. Dillmann y G. Santarini, "Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles," *Corrosion Science*, vol. 46, pg. 1431-1465, 2004.
- [43] J. Horton, "The rusting of low alloy steels in the atmosphere," en *Pittsburgh regional technical meeting of the American Iron and Steel Institute*, pg. 1-24, 1965.
- [44] H. Okada, Y. Hosoi y H. Naito, "Electrochemical reduction of thick rust layers formed on steel surfaces," *Corrosion*, vol. 26, pg. 429-430, 1970.
- [45] H. Kihira, S. Ito y T. Murata, "The behaviour of phosphorous during passivation of weathering steel by protective patina formation," *Corrosion Science*, vol. 31, pg. 383-388, 1990.
- [46] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto y S. Shimodaira, "The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel," *Corrosion Science*, vol. 14, pg. 279-289, 1974.
- [47] I. Suzuki, N. Masuko y Y. Hisamatsu, "Electrochemical properties of iron rust," *Corrosion Science*, vol. 19, pg. 521-535, 1979.
- [48] M. Stratmann y H. Streckel, "On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-I. Verification of the experimental technique," *Corrosion Science*, vol. 30, pg. 681-696, 1990.
- [49] M. Stratmann y H. Streckel, "On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-II. Experimental results," *Corrosion Science*, vol. 30, pg. 697-714, 1990.
- [50] M. Stratmann, H. Streckel, K. T. Kim y S. Crockett, "On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-III. The measurement of polarisation curves on metal surfaces which are covered by thin electrolyte layers," *Corrosion Science*, vol. 30, pg. 715-734, 1990.
- [51] T. Misawa, K. Hashimoto y S. Shimodaira, "The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature," *Corrosion Science*, vol. 14, pg. 131-149, 1974.

- [52] E. Burger, M. Fénart, S. Perrin, D. Neff y P. Dillmann, "Use of the gold markers method to predict the mechanisms of iron atmospheric corrosion," *Corrosion Science*, vol. 53, pg. 2122-2130, 2011.
- [53] J. Monnier, E. Burger, P. Berger, D. Neff, I. Guillot y P. Dillmann, "Localisation of oxygen reduction sites in the case of iron long term atmospheric corrosion," *Corrosion Science*, vol. 53, pg. 2468-2473, 2011.
- [54] U. R. Evans y C. A. J. Taylor, "Mechanism of atmospheric rusting," *Corrosion Science*, vol. 12, pg. 227-246, 1972.
- [55] W. I. Whitton, "The corrosion of iron covered by a thin film of neutral salt solution," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 46, pg. 927-938, 1950.
- [56] A. Cox y S. B. Lyon, "An electrochemical study of the atmospheric corrosion of iron-II. Cathodic and anodic processes on uncorroded and pre-corroded iron," *Corrosion Science*, vol. 36, pg. 1177-1192, 1994.
- [57] M. Stratmann, K. Bohnenkamp y H. J. Engell, "An electrochemical study of phase-transitions in rust layers," *Corrosion Science*, vol. 23, pg. 969-985, 1983.
- [58] M. Stratmann, K. Bohnenkamp y T. Ramchandran, "The influence of copper upon the atmospheric corrosion of iron," *Corrosion Science*, vol. 27, pg. 905-926, 1987.
- [59] M. Stratmann y J. Müller, "The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates," *Corrosion Science*, vol. 36, pg. 327-359, 1994.
- [60] D. C. Cook, S. J. Oh, R. Balasubramanian y M. Yamashita, "The role of goethite in the formation of the protective corrosion layer on steels," *Hyperfine Interactions*, vol. 122, pg. 59-70, 1999.
- [61] M. Yamashita y H. Uchida, "Recent research and development in solving atmospheric corrosion problems of steel industries in Japan," en *Industrial Applications of the Mössbauer Effect*, D. C. Cook y G. R. Hot Eds., Dordrecht: Industrial Applications of the Mössbauer Effect, Springer, 2002.
- [62] I. Díaz, "Corrosión atmosférica de aceros patinables de nueva generación ", Tesis Doctoral, Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2012.
- [63] D. Fyfe, C. E. A. Shanahan y L. L. Shreir, "Atmospheric corrosion of Fe-Cu alloys and Cu-containing steels," *Corrosion Science*, vol. 10, pg. 817-830, 1970.
- [64] L. M. Ocampo- Carmona, O. R. Mattos, I. C. P. Margarit-Mattos, J. D. Fabris, M. C. Pereira, H. R. Rechenberg y D. L. A. De Faria, "Influence of Cu and Ni on the morphology and composition of the rust layer of steels exposed to industrial environment," *Hyperfine Interactions*, vol. 167, pg. 739-746, 2006.
- [65] I. Suzuki y Y. Hisamatsu, "Nature of atmospheric rust on iron," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 127, pg. 2210-2215, 1980.
- [66] M. Yamashita, S. Hara, T. Kamimura, H. Miyuki y M. Sato, "X-ray diffraction analysis of rust layer on a weathering steel bridge with surface treatment using synchrotron radiation," *Materials Transactions*, vol. 48, pg. 579-583, 2007.
- [67] R. Balasubramaniam, "On the corrosion resistance of the Delhi iron pillar," *Corrosion Science*, vol. 42, pg. 2103-2129, 2000.
- [68] W. K. Boyd y F. W. Fink, "Corrosion of Metals in the Atmosphere," *Metals and Ceramics Information Center*, Columbus, Ohio, 1974.
- [69] X. Chen, J. Dong, E. Han y W. Ke, "Effect of Ni on the ion-selectivity of rust layer on low alloy steel," *Materials Letters*, vol. 61, pg. 4050-4053, 2007.
- [70] M. Morcillo, B. Chico, I. Díaz, H. Cano y D. de la Fuente, "Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review," *Corrosion Science*, vol. 77, pg. 6-24, 2013.
- [71] ISO 9223, *Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Classification, determination and estimation*, Bruselas, 2012.
- [72] M. Morcillo, D. De La Fuente, I. Díaz y H. Cano, "Atmospheric corrosion of mild steel," *Revista de Metalurgia (Madrid)*, vol. 47, pg. 426-444, 2011.



- [73] D. de la Fuente, J. Alcántara, B. Chico, I. Díaz, J. A. Jiménez y M. Morcillo, "Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques," *Corrosion Science*, vol. 110, pg. 253-264, 2016.
- [74] J. Alcántara, B. Chico, J. Simancas, I. Díaz, D. de la Fuente y M. Morcillo, "An attempt to classify the morphologies presented by different rust phases formed during the exposure of carbon steel to marine atmospheres," *Materials Characterization*, vol. 118, pg. 65-78, 2016.
- [75] R. M. Cornell, S. Mann y A. J. Skarnulis, "A high-resolution electron microscopy examination of domain boundaries in crystals of synthetic goethite," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 79, pg. 2679-2684, 1983.
- [76] B. Weckler y H. D. Lutz, "Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite ( $\alpha$ ), akaganéite ( $\beta$ ), lepidocrocite ( $\gamma$ ), and feroxyhite ( $\delta$ )," *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, vol. 35, pg. 531-544, 1998.
- [77] J. E. Post y V. F. Buchwald, "Crystal structure refinement of akaganeite," *American Mineralogist*, vol. 76, pg. 272-277, 1991.
- [78] K. E. García, A. L. Morales, C. A. Barrero, C. E. Arroyave y J. M. Greneche, "Magnetic and crystal structure refinement in akaganeite nanoparticle," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 354, pg. 187-190, 2004.
- [79] C. Hammond, "The Basics of Crystallography and Diffraction" 4ª Edición, Oxford: Oxford University Press, 2015.
- [80] K. H. Tan, *Principles of soil chemistry*, Boca Ratón: CRC press, 2011.
- [81] V. A. Drits, B. A. Sakharov, A. L. Salyn y A. Manceau, "Structural model for ferrihydrite," *Clay Minerals*, vol. 28, pg. 185-207, 1993.
- [82] P. Colomban, S. Cherifi y G. Despert, "Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 39, pg. 881-886, 2008.
- [83] G. N. Kustova, E. B. Burgina, V. A. Sadykov y S. G. Poryvaev, "Vibrational spectroscopic investigation of the goethite thermal decomposition products," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 18, pg. 379-382, 1992.
- [84] C. Pico Marín, M. L. López García y M. L. Veiga Blanco, *Cristaloquímica de materiales*, Madrid: Editorial Síntesis, 2007.
- [85] M. Hanesch, "Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies," *Geophysical Journal International*, vol. 177, pg. 941-948, 2009.
- [86] J. S. Colton, S. D. Erickson, T. J. Smith, and R. K. Watt, "Sensitive detection of surface- and size-dependent direct and indirect band gap transitions in ferritin," *Nanotechnology*, vol. 25, art. nº 135703, 2014.
- [87] M. Zainuri, "Hematite from natural iron stones as microwave absorbing material on X-band frequency ranges," en *3rd International Conference on Functional Materials Science*, Sanur, Bali: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Eds., vol. 196, art. nº 012008, 2017.
- [88] R. M. Cornell y U. Schwertmann, *The iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.
- [89] H. Antony, S. Perrin, P. Dillmann, L. Legrand y A. Chaussé, "Electrochemical study of indoor atmospheric corrosion layers formed on ancient iron artefacts," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pg. 7754-7759, 2007.
- [90] V. Lair, H. Antony, L. Legrand y A. Chaussé, "Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron," *Corrosion Science*, vol. 48, pg. 2050-2063, 2006.

- [91] H. Antony, L. Legrand, L. Maréchal, S. Perrin, P. Dillmann y A. Chaussé, "Study of lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25°C," *Electrochimica Acta*, vol. 51, pg. 745-753, 2005.
- [92] A. Navrotsky, L. Mazeina y J. Majzlan, "Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides," *Science*, vol. 319, pg. 1635-1638, 2008.
- [93] T. Hiemstra, "Formation, stability, and solubility of metal oxide nanoparticles: Surface entropy, enthalpy, and free energy of ferrihydrite," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 158, pg. 179-198, 2015.
- [94] J. Majzlan, A. Navrotsky y U. Schwertmann, "Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ( $\sim$ Fe(OH)<sub>3</sub>), schwertmannite ( $\sim$ FeO(OH)<sub>3/4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1/8</sub>), and  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 68, pg. 1049-1059, 2004.
- [95] Y. Cudennec y A. Lecerf, "The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, pg. 716-722, 2006.
- [96] Y. Tamaura, M. Saturno, K. Yamada y T. Katsura, "Transformation of  $\gamma$ -FeO(OH) to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and green rust II in an aqueous solution," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 57, pg. 2417-2421, 1984.
- [97] T. Nishimura, K.I. Tanaka y Y. Shimizu, "Effect of NaCl on rusting of steel in wet and dry corrosion cycle," *Tetsu-to-Hagane*, vol. 81, pg. 1079-1084, 1995.
- [98] V. Lair, H. Antony, L. Legrand y A. Chaussé, "Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron," *Corrosion Science*, vol. 48, pg. 2050-2063, 2006.
- [99] M. Yamashita y T. Misawa, "Recent progress in the study of protective rust-layer formation on weathering steel," en *CORROSION 98*, San Diego: NACE International, 1998.
- [100] T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita y H. Uchida, "Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments," *Corrosion Science*, vol. 48, pg. 2799-2812, 2006.
- [101] S. Hara, T. Kamimura, H. Miyuki y M. Yamashita, "Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge," *Corrosion Science*, vol. 49, pg. 1131-1142, 2007.
- [102] P. Dillmann, F. Mazaudier y S. Hœrlé, "Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion," *Corrosion Science*, vol. 46, pg. 1401-1429, 2004.
- [103] M. Pourbaix, "Une méthode électrochimique rapide de predetermination de la corrosion atmospherique," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 244, pg. 48-60, 1970.
- [104] K. Kashima, S. Hara, H. Kishikawa y H. Miyuki, "Evaluation of protective ability of rust layers on weathering steels by potential measurement," *Zairyo to Kankyo/ Corrosion Engineering*, vol. 49, pg. 15-21, 2000.
- [105] H. Kihira, S. Ito y T. Murata, "Quantitative classification of patina conditions for weathering steel using a recently developed instrument," *Corrosion*, vol. 45, pg. 347-352, 1989.
- [106] "Guideline for desing and construccion of bridges by weathering steel," Inf. Tec., Kozai Club Eds., Tokio, Japón, 1993.
- [107] Japan Road Association, "Specification for Highway Bridges I and II (Steel Bridge)," Tokyo, 2002.
- [108] D. C. Cook, "The corrosion of high performance steel in adverse environments," en *Applications of the Mossbauer Effect: International Symposium on the Industrial Applications of the Mossbauer Effect*, AIP Conference Proceedings, vol. 765, pg. 63-72, 2005.

- [109] A. Crespo, B. Ramirez Barat, I. Díaz y E. Cano, "Efecto del patinado artificial en la conservación de escultura contemporánea de acero corten: estudio de la obra Templo de Adriana Veyra," en *Conservación de Arte Contemporáneo 18ª Jornada*, Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía Eds., 2017.
- [110] B. Ramírez-Barat, T. Palomar, B. García, D. de la Fuente y E. Cano, "Composition and Protective Properties of Weathering Steel Artificial Patinas for the Conservation of Contemporary Outdoor Sculpture," en *9<sup>th</sup> interim meeting of the ICOM-CC Metals Working Group. METAL2016*, Nueva Delhi, 2016.
- [111] Y. Qian, C. Ma, D. Niu, J. Xu y M. Li, "Influence of alloyed chromium on the atmospheric corrosion resistance of weathering steels," *Corrosion Science*, vol. 74, pg. 424-429, 2013.
- [112] Y. H. Qian, D. Niu, J. J. Xu y M. S. Li, "The influence of chromium content on the electrochemical behavior of weathering steels," *Corrosion Science*, vol. 71, pg. 72-77, 2013.
- [113] M. Faraldos y C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2002.
- [114] M. Díaz Peña and A. Roig Mountaner, *Química Física* vol. 1, Madrid: Alhambra, 1985.
- [115] P. Ropret y J. M. Madariag, "Applications of Raman spectroscopy in art and archaeology," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 45, pg. 985-992, 2014.
- [116] H. G. M. Edwards, "Raman spectroscopy in art and archaeology: A new light on historical mysteries," en *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, J. Laane Ed., Amsterdam: Elsevier Science 2008.
- [117] D. L. A. De Faria, S. Venâncio Silva y M. T. De Oliveira, "Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 28, pg. 873-878, 1997.
- [118] M. Criado, S. Martínez-Ramírez y J. M. Bastidas, "A Raman spectroscopy study of steel corrosion products in activated fly ash mortar containing chlorides," *Construction and Building Materials*, vol. 96, pg. 383-390, 2015.
- [119] D. Neff, S. Reguer, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann y R. Bertholon, "Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: An integrated analytical approach to establish corrosion forms," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 35, pg. 739-745, 2004.
- [120] E. C. Sklute, S. Kashyap, M. D. Dyar, J. F. Holden, T. Tague, P. Wang, *et al.*, "Spectral and morphological characteristics of synthetic nanophase iron (oxyhydr)oxides," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 45, 2018.
- [121] S. J. Oh, D. C. Cook y H. E. Townsend, "Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel," *Hyperfine Interactions*, vol. 112, pg. 59-65, 1998.
- [122] S. Das y M. J. Hendry, "Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes," *Chemical Geology*, vol. 290, pg. 101-108, 2011.
- [123] F. Froment, A. Tournié y P. Colomban, "Raman identification of natural red to yellow pigments: Ochre and iron-containing ores," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 39, pg. 560-568, 2008.
- [124] J. Aramendia, L. Gomez-Nubla, K. Castro, I. Martinez-Arkarazo, D. Vega, A. Sanz López De Heredia, A. García Ibáñez de Opakua y J.M. Madariaga, "Portable Raman study on the conservation state of four CorTen steel-based sculptures by Eduardo Chillida impacted by urban atmospheres," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, pg. 1111-1117, 2012.
- [125] D. Neff, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, S. Reguer y L. Legrand, "Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 37, pg. 1228-1237, 2006.
- [126] M. K. Nieuwoudt, J. D. Comins y I. Cukrowski, "The growth of the passive film on iron in 0.05M NaOH studied in situ by Raman micro-spectroscopy and electrochemical polarisation. Part I: Near-resonance enhancement of the Raman spectra of iron oxide

- and oxyhydroxide compounds," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 42, pg. 1335-1339, 2011.
- [127] H. Cano, D. Neff, M. Morcillo, P. Dillmann, I. Diaz y D. de la Fuente, "Characterization of corrosion products formed on Ni 2.4wt%-Cu 0.5wt%-Cr 0.5wt% weathering steel exposed in marine atmospheres," *Corrosion Science*, vol. 87, pg. 438-451, 2014.
  - [128] J. A. González Fernández Ed., *Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1989.
  - [129] F. Scholz Ed., *Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications*, Berlín: Springer, 2010.
  - [130] E. Barsoukov y J. R. Macdonald Eds., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Hoboken: Wiley, 2005.
  - [131] M. E. Orazem y B. Tribollet Eds., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Hoboken: Wiley, 2008.
  - [132] P. Letardi y R. Spiniello, "Characterisation of bronze corrosion and protection by contact-probe electrochemical impedance measurements," en *International Conference On Metals Conservation*, I. MacLeod Ed., Welshpool: Western Australian Museum, 2001.
  - [133] S. Grassini, E. Angelini, M. Parvis, M. Bouchar, P. Dillmann y D. Neff, "An in situ corrosion study of Middle Ages wrought iron bar chains in the Amiens Cathedral," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 113, pg. 971-979, 2013.
  - [134] E. Cano, A. Crespo, D. Lafuente y B. Ramirez Barat, "A novel gel polymer electrolyte cell for in-situ application of corrosion electrochemical techniques," *Electrochemistry Communications*, vol. 41, pg. 16-19, 2014.
  - [135] E. Bernardi, C. Chiavari, B. Lenza, C. Martini, L. Morselli, F. Ospitali y L. Robbiola, "The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain," *Corrosion Science*, vol. 51, pg. 159-170, 2009.
  - [136] B. Ramírez Barat y E. Cano, "The use of agar gelled electrolyte for in situ electrochemical measurements on metallic cultural heritage," *Electrochimica Acta*, vol. 182, pg. 751-762, 2015.
  - [137] B. Ramírez Barat, E. Cano y P. Letardi, "Advances in the design of a gel-cell electrochemical sensor for corrosion measurements on metallic cultural heritage," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 261, pg. 572-580, 2018.
  - [138] N. A. M. Shanid y M. A. Khadar, "Evolution of nanostructure, phase transition and band gap tailoring in oxidized Cu thin films," *Thin Solid Films*, vol. 516, pg. 6245-6252, 2008.
  - [139] L. Song, Z. Chen y B. Hou, "The role of the photovoltaic effect of  $\gamma$ -FeOOH and  $\beta$ -FeOOH on the corrosion of 09CuPCrNi weathering steel under visible light," *Corrosion Science*, vol. 93, pg. 191-200, 2015.
  - [140] R. Le Penglau, "Analyses multivariées et multiblocs d'images hyperspectrales pour la prédiction de la corrosion sur le long terme : Application à la corrosion atmosphérique d'alliages ferreux historiques," Tesis doctoral, Dpto. Physique et Chimie des Matériaux, Sorbonne Universités, 2017.
  - [141] E. Franceschi, P. Letardi y G. Luciano, "Colour measurements on patinas and coating system for outdoor bronze monuments," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 7, pg. 166-170, 2006.
  - [142] E. Ghelardi, I. Degano, M. P. Colombini, J. Mazurek, M. Schilling, H. Khanjian y T. Learner, "A multi-analytical study on the photochemical degradation of synthetic organic pigments," *Dyes and Pigments*, vol. 123, pg. 396-403, 2015.
  - [143] P. Colombari, "Potential and Drawbacks of Raman (Micro)spectrometry for the Understanding of Iron and Steel Corrosion," en *New Trends and Developments in Automotive System Engineering*, M. Chiaberge, Ed., IntechOpen: Londres, 2001.
  - [144] L. Mazzetti y P. J. Thistlethwaite, "Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 33, pg. 104-111, 2002.

- [145] C. Li, Y. Ma, Y. Li y F. Wang, "EIS monitoring study of atmospheric corrosion under variable relative humidity," *Corrosion Science*, vol. 52, pg. 3677-3686, 2010.
- [146] C. Agustín-Sáenz, E. Martín-Ugarte, J. B. Jorcin, G. Imbuluzqueta, P. Santa Coloma y U. Izagirre-Etxeberria, "Effect of organic precursor in hybrid sol-gel coatings for corrosion protection and the application on hot dip galvanised steel," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 89, pg. 264-283, 2019.
- [147] C. L. Alexander, B. Tribollet, V. Vivier y M. E. Orazem, "Contribution of Surface Distributions to Constant-Phase-Element (CPE) Behavior: 3. Adsorbed Intermediates," *Electrochimica Acta*, vol. 251, pg. 99-108, 2017.
- [148] L. Hao, S. Zhang, J. Dong y W. Ke, "Rusting evolution of MnCuP weathering steel submitted to simulated industrial atmospheric corrosion," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 43, pg. 1724-1730, 2012.
- [149] P. Dhaiveegan, N. Elangovan, T. Nishimura y N. Rajendran, "Electrochemical characterization of carbon and weathering steels corrosion products to determine the protective ability using carbon paste electrode (CPE)," *Electroanalysis*, vol. 26, pg. 2419-2428, 2014.
- [150] J. Huang, "Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond," *Electrochimica Acta*, vol. 281, pg. 170-188, 2018.
- [151] S. J. Travassos, C. R. Tomachuk y H. G. de Melo, "EIS investigation and patina characterization of weathering steel exposed to each of the four seasons in the São Paulo metropolitan area," *Electrochimica Acta*, vol. 325, art. nº 134885, 2019.
- [152] C. Thee, L. Hao, J. H. Dong, X. Mu y W. Ke, "Numerical approach for atmospheric corrosion monitoring based on EIS of a weathering steel," *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, vol. 28, pg. 261-271, 2015.
- [153] G. Monrrabal, A. Bautista y F. Velasco, "Use of innovative gel electrolytes for electrochemical corrosion measurements on carbon and galvanized steel surfaces," *Corrosion*, vol. 75, pg. 1502-1512, 2019.
- [154] G. Monrrabal, B. Ramírez-Barat, A. Bautista, F. Velasco y E. Cano, "Non-destructive electrochemical testing for stainless-steel components with complex geometry using innovative gel electrolytes," *Metals*, vol. 8, art. nº 500, 2018.
- [155] S. R. Taylor y E. Gileadi, "Physical interpretation of the Warburg impedance," *Corrosion*, vol. 51, pg. 664-671, 1995.
- [156] J. C. Galván, M. T. Larrea, I. Bracerás, M. Multigner y J. L. González-Carrasco, "In vitro corrosion behaviour of surgical 316LVM stainless steel modified by Si<sup>+</sup> ion implantation - An electrochemical impedance spectroscopy study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 676, pg. 414-427, 2016.
- [157] J. H. Wang, F. I. Wei, Y. S. Chang y H. C. Shih, "The corrosion mechanisms of carbon steel and weathering steel in SO<sub>2</sub> polluted atmospheres," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 47, pg. 1-8, 1997.
- [158] O. E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O. R. Mattos, N. Pébère y B. Tribollet, "Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 47, pg. 2109-2116, 2002.
- [159] J. C. Galván Jr, J. Simancas, M. Morcillo, J. M. Bastidas, E. Almeida y S. Feliu, "Effect of treatment with tannic, gallic and phosphoric acids on the electrochemical behaviour of rusted steel," *Electrochimica Acta*, vol. 37, pg. 1983-1985, 1992.
- [160] S. Feliu, J. C. Galván, S. Feliu Jr, J. M. Bastidas, J. Simancas, M. Morcillo, *et al.*, "An electrochemical impedance study of the behaviour of some pretreatments applied to rusted steel surfaces," *Corrosion Science*, vol. 35, pp. 1351-1358, 1993.
- [161] J. M. Bastidas, S. Feliu, J. C. Galván, S. Feliu Jr, J. Simancas, M. Morcillo y E.M. Almeida, "Study of the rusted steel/electrolyte system by electrochemical techniques," *Materials Science Forum*, vol. 192-194, pg. 407-420, 1995.

- [162] A. Crespo, B. Ramírez Barat, I. Díaz, y E. Cano. "Electrochemical evaluation of the patina of the weathering steel sculpture Once Módulo". *Ge-Conservacion*, vol. 17, pg. 153-159, 2020.
- [163] B. Ramírez Barat y E. Cano, "Agar versus Agarose Gelled Electrolyte for In Situ Corrosion Studies on Metallic Cultural Heritage," *ChemElectroChem*, vol. 6, pg. 2553-2559, 2019.
- [164] B. R. Barat, A. Crespo y E. Cano, "In situ evaluation of outdoor sculpture with a gel polymer electrolyte cell," in *TechnoHeritage. 3<sup>rd</sup> International Congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage*, M.J. Mosquera, M.L. Almoraima Eds., Cádiz: CRC Press, 2017.
- [165] S. De Miguel, "Estudio de recubrimientos protectores para escultura contemporánea de acero cor-ten," Tesis de máster, Universidad Pablo de Olavide de Sevilla, 2019.
- [166] C. Chiavari, E. Bernardi, C. Martini, F. Passarini, A. Motori y M. C. Bignozzi, "Atmospheric corrosion of Cor-Ten steel with different surface finish: Accelerated ageing and metal release," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 136, pg. 477-486, 2012.
- [167] Y. Fan, W. Liu, S. Li, T. Chowwanonthapunya, B. Wongpat, Y. Zhao, B. Dong, T. Zhang y X. Li, "Evolution of rust layers on carbon steel and weathering steel in high humidity and heat marine atmospheric corrosion," *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 39, pg. 190-199, 2020.
- [168] M. Veneranda, J. Aramendia, O. Gomez, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, L. Garcia, I. Garcia-Camino, K. Castro y J.M. Madariaga, "Characterization of archaeometallurgical artefacts by means of portable Raman systems: corrosion mechanisms influenced by marine aerosol," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 48, pg. 258-266, 2017.
- [169] J. Monnier, L. Bellot-Gurlet, D. Baron, D. Neff, I. Guillot y P. Dillmann, "A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 42, pg. 773-781, 2011.
- [170] M. Daukšys, E. Bytautaitė, J. Mockienė y D. Nizevičienė, "NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution effect on weathering steel visual appearance when the ambient temperature changes cyclically," *Cogent Engineering*, vol. 6, art. n° 1659124, 2019.
- [171] J. Tidblad, K. Kreislová, M. Faller, D. De la Fuente, T. Yates, A. Verney-Carron, *et al.*, "ICP Materials trends in corrosion, soiling and air pollution (1987–2014)," *Materials*, vol. 10, p. 969, 2017.
- [172] I. Matsushima, Y. Ishizu, T. Ueno, M. Kanazashi y K. Horikawa, "Effect of Structural and Environmental Factors in the Practical Use of Low-Alloy Weathering Steel," *Corrosion Engineering*, vol. 23, pg. 177-182, 1974.
- [173] S.J. Travassos, M. B. de Almeida, C. R. Tomachuck y H. G. de Melo, "Non-destructive thickness measurement as a tool to evaluate the evolution of patina layer formed on weathering steel exposed to the atmosphere," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, pg. 687-699, 2019.
- [174] H. Antony, S. Peulon, L. Legrand y A. Chaussé, "Electrochemical synthesis of lepidocrocite thin films on gold substrate - EQCM, IRRAS, SEM and XRD study," *Electrochimica Acta*, vol. 50, pg. 1015-1021, 2004.
- [175] J. H. A. Van der Woude, P. L. de Bruyn y J. Pieters, "Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron(III) nitrate solutions. III. Development of goethite at room temperature," *Colloids and Surfaces*, vol. 9, pg. 173-188, 1984.
- [176] Y. Zhang, G. B. Douglas, L. Pu, Q. Zhao, Y. Tang, W. Xu, B. Luo, W. Hong, L. Cui y Z. Ye, "Zero-valent iron-facilitated reduction of nitrate: Chemical kinetics and reaction pathways," *Science of the Total Environment*, vol. 598, pg. 1140-1150, 2017.
- [177] H. C. B. Hansen, O. K. Borggaard y J. Sørensen, "Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, pg. 2599-2608, 1994.

- [178] P. Refait, M. Reffass, J. Landoulsi, R. Sabot y M. Jeannin, "Role of nitrite species during the formation and transformation of the Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 459, pg. 225-232, 2014.
- [179] C. E. A. Carneiro, F. F. Ivashita, I. G. De Souza, C. M. D. De Souza, A. Paesano, A. C. S. Da Costa y E. Di Mauro, "Synthesis of goethite in solutions of artificial seawater and amino acids: A prebiotic chemistry study," *International Journal of Astrobiology*, vol. 12, pg. 149-160, 2013.
- [180] J. Monnier, D. Neff, S. Réguer, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, E. Leroy, E. Foy, L. Legrand y I. Guillot, "A corrosion study of the ferrous medieval reinforcement of the Amiens cathedral. Phase characterisation and localisation by various microprobes techniques," *Corrosion Science*, vol. 52, pg. 695-710, 2010.
- [181] M. Yamashita, H. Nagano, T. Misawa y H. E. Townsend, "Structure of Protective Rust Layers Formed on Weathering Steels by Long-term Exposure in the Industrial Atmospheres of Japan and North America," *ISIJ International*, vol. 38, pg. 285-290, 1998.
- [182] J. F. Marco, M. Gracia, J. R. Gancedo, M. A. Martín-Luengo y G. Joseph, "Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island," *Corrosion Science*, vol. 42, pg. 753-771, 2000.
- [183] H. Leidheiser Jr y I. Czako-Nagy, "A Mössbauer spectroscopic study of rust formed during simulated atmospheric corrosion," *Corrosion Science*, vol. 24, pg. 569-577, 1984.
- [184] J. Monnier, S. Réguer, E. Foy, D. Testemale, F. Mirambet, M. Saheb y P. Dillmann, "XAS and XRD in situ characterisation of reduction and reoxidation processes of iron corrosion products involved in atmospheric corrosion," *Corrosion Science*, vol. 78, pg. 293-303, 2014.
- [185] J. Monnier, D. Vantelon, S. Reguer y P. Dillmann, "X-ray absorption spectroscopy study of the various forms of phosphorus in ancient iron samples," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 26, pg. 885-891, 2011.
- [186] E. Burger, L. Legrand, D. Neff, H. Faiz, S. Perrin, V. L'Hostis y P. Dillmann, "In situ structural characterisation of nonstable phases involved in atmospheric corrosion of ferrous heritage artefacts," *Corrosion Engineering Science and Technology*, vol. 45, pg. 395-399, 2010.
- [187] M. Bouchar, P. Dillmann y D. Neff, "New insights in the long-term atmospheric corrosion mechanisms of low alloy steel reinforcements of cultural heritage buildings," *Materials*, vol. 10, art. nº. 670, 2017.
- [188] A. Demoulin, C. Trigance, D. Neff, E. Foy, P. Dillmann y V. L'Hostis, "The evolution of the corrosion of iron in hydraulic binders analysed from 46- and 260-year-old buildings," *Corrosion Science*, vol. 52, pg. 3168-3179, 2010.
- [189] H. Okada, Y. Hosoi, K.I. Yukawa, and H. Naito, "Structure of the rust formed on low alloy steels in atmospheric corrosion," *Tetsu-to-Hagane*, vol. 55, pg. 355-365, 1969.
- [190] M. Yamashita, H. Konishi, J. Mizuki y H. Uchida, "Nanostructure of protective rust layer on weathering steel examined using synchrotron radiation X-rays," *Materials Transactions*, vol. 45, pg. 1920-1924, 2004.
- [191] S. Raffo, I. Vassura, C. Chiavari, C. Martini, M. C. Bignozzi, F. Passarini y E. Bernardi, "Weathering steel as a potential source for metal contamination: Metal dissolution during 3-year of field exposure in a urban coastal site," *Environmental Pollution*, vol. 213, pg. 571-584, 2016.
- [192] Y. Tang, F. M. Michel, L. Zhang, R. Harrington, J. B. Parise y R. J. Reeder, "Structural properties of the Cr(III)-Fe(III) (Oxy)hydroxide compositional series: Insights for a nanomaterial "solid solution"," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pg. 3589-3598, 2010.
- [193] F. A. Fabian, P. P. Pedra, K. O. Moura, J. G. S. Duque y C. T. Meneses, "Reversal magnetization dependence with the Cr and Fe oxidation states in  $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) perovskites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 408, pg. 94-98, 2016.

- [194] J. A. L. Dobbelaar, E. C. M. Herman y a. J. H. W. De Wit, "The corrosion behaviour of iron-chromium alloys in 0.5M sulphuric acid," *Corrosion Science*, vol. 33, pg. 765-788, 1992.
- [195] E. Rocca, H. Faiz, P. Dillmann, D. Neff y F. Mirambet, "Electrochemical behavior of thick rust layers on steel artefact: Mechanism of corrosion inhibition," *Electrochimica Acta*, vol. 316, pg. 219-227, 2019.
- [196] L. Hao, S. Zhang, J. Dong y W. Ke, "Evolution of atmospheric corrosion of MnCuP weathering steel in a simulated coastal-industrial atmosphere," *Corrosion Science*, vol. 59, pg. 270-276, 2012.
- [197] Y. Zhang, F. Huang, Q. Hu, Z. Peng y J. Liu, "Effect of micro-phase electrochemical activity on the initial corrosion dynamics of weathering steel," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 241, art. nº 122045, 2020.
- [198] A. P. Yadav, A. Nishikata y T. Tsuru, "Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet-dry conditions-influence of time of wetness," *Corrosion Science*, vol. 46, pg. 169-181, 2004.
- [199] P. Campestrini, E. P. M. Van Westing y J. H. W. De Wit, "Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy - Part II: EIS investigation," *Electrochimica Acta*, vol. 46, pg. 2631-2647, 2001.
- [200] J. L. Polo y J. M. Bastidas, "Líneas de transmisión: su utilización en la interpretación de las medidas de impedancia en los estudios de corrosión," *Revista de metalurgia*, vol. 36, pg. 357-365, 2000.
- [201] R. de Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions-IV," *Electrochimica Acta*, vol. 9, pg. 1231-1245, 1964.
- [202] I. D. Raistrick, "Impedance studies of porous electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 35, pg. 1579-1586, 1990.
- [203] D. A. Harrington, "The rate-determining step in electrochemical impedance spectroscopy," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 737, pg. 30-36, 2015.
- [204] J. R. Park y D. D. Macdonald, "Impedance studies of the growth of porous magnetite films on carbon steel in high temperature aqueous systems," *Corrosion Science*, vol. 23, pg. 295-315, 1983.
- [205] A. Nishikata, Y. Ichihara y T. Tsuru, "An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study," *Corrosion Science*, vol. 37, pg. 897-911, 1995.
- [206] A. Nishikata, Q. Zhu y E. Tada, "Long-term monitoring of atmospheric corrosion at weathering steel bridges by an electrochemical impedance method," *Corrosion Science*, vol. 87, pg. 80-88, 2014.
- [207] S. Fajardo, A. Sánchez-Deza, M. Criado, A. L. Iglesia y J. M. Bastidas, "Corrosion of steel embedded in fly ash mortar using a transmission line model," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 161, pg. 3158-3164, 2014.
- [208] U. Tröltzsch y O. Kanoun, "Generalization of transmission line models for deriving the impedance of diffusion and porous media," *Electrochimica Acta*, vol. 75, pg. 347-356, 2012.
- [209] R. de Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions. I. Capacitance effects," *Electrochimica Acta*, vol. 8, pg. 751-780, 1963.
- [210] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo y L. O. S. Bulhões, "Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 452, pg. 229-234, 1998.
- [211] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago y A. Compte, "Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes," *Electrochemistry Communications*, vol. 1, pg. 429-435, 1999.
- [212] J. Bisquert, "Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, pg. 4185-4192, 2000.



- [213] G. Paasch, K. Micka y P. Gersdorf, "Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 38, pg. 2653-2662, 1993.
- [214] D. R. Franceschetti y A. P. Ross, "Impedance characteristics of three-phase electrodes on solid electrolytes," *Applied Physics A Solids and Surfaces*, vol. 49, pg. 111-116, 1989.
- [215] V. Srinivasan y J. W. Weidner, "Mathematical modeling of electrochemical capacitors," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, pg. 1650-1658, 1999.

